

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 3 年    3 月 2 0 日  
Date of Application:

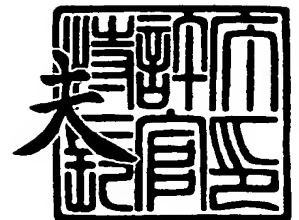
出 願 番 号                      特 願 2 0 0 3 - 0 7 7 5 4 4  
Application Number:  
[ST. 10/C]:                      [ J P 2 0 0 3 - 0 7 7 5 4 4 ]

出      願      人                      富士写真フイルム株式会社  
Applicant(s):

2 0 0 3 年    9 月    9 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康



【書類名】 特許願

【整理番号】 FSP-04635

【提出日】 平成15年 3月20日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03F 7/20 511

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県足柄上郡開成町宮台 7 9 8 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 菅沼 敦

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県足柄上郡開成町宮台 7 9 8 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 砂川 寛

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 青島 徳生

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 因埜 紀文

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079049

【弁理士】

【氏名又は名称】 中島 淳

【電話番号】 03-3357-5171

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100084995

【弁理士】

【氏名又は名称】 加藤 和詳

【電話番号】 03-3357-5171

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100085279

【弁理士】

【氏名又は名称】 西元 勝一

【電話番号】 03-3357-5171

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100099025

【弁理士】

【氏名又は名称】 福田 浩志

【電話番号】 03-3357-5171

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006839

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800120

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 画像形成方法および画像露光装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体上に、重合性化合物を内包するマイクロカプセルと、重合開始剤と、光熱変換剤と、を含有する画像記録層を備えた平版印刷版原版に対して画像形成する画像形成方法であって、

平版印刷版原版を赤外線ビームにより照射露光して、該平版印刷版原版の画像記録層に画像を形成する画像露光工程と、

平版印刷版原版の画像記録層上における前記赤外線ビームが照射される露光領域を含む予備加熱領域を、該予備加熱領域に含まれる露光領域に対する赤外線ビームの照射前に局所的に所定の加熱温度まで加熱する予備加熱工程とを含み、

予備加熱領域の前記予備加熱温度までの加熱を、該予備加熱領域に含まれる露光領域に対する赤外線ビームの照射開始までに完了させることを特徴とする画像形成方法。

【請求項 2】 前記予備加熱工程における予備加熱領域の前記予備加熱温度までの加熱を、該予備加熱領域に含まれる露光領域に対する赤外線ビームの照射開始 1 分前から照射開始時までの期間内に完了させることを特徴とする請求項 1 に記載の画像形成方法。

【請求項 3】 前記予備加熱工程における予備加熱温度が、50℃～230℃の範囲であることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載の画像形成方法。

【請求項 4】 請求項 1、2 又は 3 に記載の画像形成方法に用いられる画像露光装置であって、

平版印刷版原版が装着可能とされ、装着された平版印刷版原版を保持する保持部材と、

前記保持部材により保持された平版印刷版原版を赤外線ビームにより露光して、該平版印刷版原版の画像記録層に画像を形成する露光手段と、

前記露光手段により赤外線ビームが照射される平版印刷版原版における露光領域を含む予備加熱領域を、該予備加熱領域に含まれる露光領域に対する赤外線ビームの照射前に局所的に前記予備加熱温度まで加熱する予備加熱手段と、

を有することを特徴とする画像露光装置。

【請求項 5】 前記露光手段に、前記保持部材に装着された平版印刷版原版上に赤外線ビームのビームスポットを形成する露光ヘッド、該露光ヘッドが搭載されるキャリア部材及び、平版印刷版原版に対する露光時に前記キャリア部材と共に前記露光ヘッドを副走査方向へ移動させる送り機構を設け、

且つ、前記予備加熱手段に、前記副走査方向に沿って前記露光ヘッドの下流側に位置するように前記キャリア部材に搭載され、平版印刷版原版に対する露光時に前記露光ヘッドと共に前記副走査方向へ移動しつつ、前記予備加熱領域に熱エネルギー又は電磁的エネルギーを供給して該予備加熱領域を前記予備加熱温度に加熱する熱供給部を設けたことを特徴とする請求項 4 記載の画像露光装置。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0 0 0 1】

#### 【発明の属する技術分野】

本発明は画像形成方法および画像露光装置に関するものであり、詳細には、赤外線ビームによる画像の走査露光、および、特段の液体现像処理を行うことなく製版が可能な平版印刷版の画像形成方法、ならびに、それに用いる画像露光装置に関する。

##### 【0 0 0 2】

#### 【従来の技術】

近年におけるレーザ技術の発展は目ざましく、特に波長 7 6 0 n m から 1 2 0 0 n m の赤外線を放射する固体レーザおよび半導体レーザ（以下、適宜「赤外線レーザ」と称する）は、高出力かつ小型のものが容易に入手できるようになった。特に、平版印刷の分野において、これらの赤外線レーザは、コンピュータ等のデジタルデータにより直接印刷版を製版する C T P （C o m p u t e r t o P l a t e）システムの記録光源として非常に有用である。

##### 【0 0 0 3】

それに伴い、上記 C P T システム用の平版印刷版についても多数の研究がなされている。中でも、より一層の工程合理化と廃液処理問題の解決を目指すものとして、露光後、現像処理することなしに、印刷機に装着して印刷できる現像不要

の平版印刷版原版が研究され、種々の方法が提案されている。

#### 【0 0 0 4】

現像工程をなくす方法の一つに、露光済みの平版印刷版原版を印刷機のシリンダーに装着し、シリンダーを回転しながら湿し水とインキを供給することによって、平版印刷版原版の非画像部を除去する機上現像と呼ばれる方法がある。すなわち、平版印刷版原版を露光後、そのまま印刷機に装着し、通常の印刷過程の中で処理が完了する方式である。これにより、従来の現像薬品を用いた液体现像処理工程が不用となり、印刷準備工程の合理化、現像廃液処理の不要化等が可能となる。

#### 【0 0 0 5】

このような平版印刷版原版としては、基板上に架橋された親水層を設けその中にマイクロカプセル化された熱溶融物質を含有した平版印刷版原版が提案されている（例えば、特許文献 1 参照。）。この印刷版ではレーザの露光領域に発生した熱の作用によりマイクロカプセルが崩壊し、マイクロカプセル中の親油性物質が溶け出し、親水層表面が疎水化される。

#### 【0 0 0 6】

また、同じく熱により崩壊するマイクロカプセルを利用した他の例としては、光重合性モノマーと感光性樹脂を内包するマイクロカプセルや、三次元架橋された親水性層と相互作用を形成する親油性成分を内包するマイクロカプセルを用いた平版印刷版原版も提案されている（例えば、特許文献 2、3 参照。）。

#### 【0 0 0 7】

これらの平版印刷版原版は現像処理を必要としないが、支持体として熱伝導率の高いアルミニウムなどの金属板を用いた場合、画像形成に使用されるべき熱が支持体に拡散し、画像記録層の支持体との界面において記録層の硬化が十分に進行せず、画像部の強度が不十分で耐刷性に劣るという問題があった。

#### 【0 0 0 8】

##### 【特許文献 1】

国際公開第 9 4 / 2 3 9 5 4 号パンフレット

##### 【特許文献 2】

特開昭 6 2 - 2 5 0 4 5 4 号公報

【特許文献 3】

特許第 3 2 0 6 2 9 7 号明細書

【0 0 0 9】

【発明が解決しようとする課題】

前記従来 of 諸問題を解決すべくなされた本発明の目的は、赤外線ビームを用いた走査露光により、特段 of 液体现像処理工程を経ることなく画像形成が可能であり、且つ、耐刷性に優れた平版印刷版を得ることができる画像形成方法、および、この画像形成方法に適した画像露光装置を提供することにある。

【0 0 1 0】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは鋭意検討の結果、特定のマイクロカプセルを含有する記録層を設けた平版印刷版原版に画像露光を行う前に、該平版印刷版原版 of 画像記録層における露光領域を含む所定 of 領域を局所的に予め加熱することで、上記目的が達成されることを見出し、本発明を解決するに至った。

【0 0 1 1】

即ち、本発明 of 画像形成方法は、支持体上に、重合性化合物を内包するマイクロカプセルと、重合開始剤と、光熱変換剤と、を含有する画像記録層を備えた平版印刷版原版に対して画像形成する画像形成方法であって、平版印刷版原版を赤外線ビームにより照射露光して、該平版印刷版原版 of 画像記録層に画像を形成する画像露光工程と、平版印刷版原版 of 画像記録層上における前記赤外線ビームが照射される露光領域を含む予備加熱領域を、該予備加熱領域に含まれる露光領域に対する赤外線ビーム of 照射前に局所的に所定 of 加熱温度まで加熱する予備加熱工程とを含み、予備加熱領域 of 前記予備加熱温度までの加熱を、該予備加熱領域に含まれる露光領域に対する赤外線ビーム of 照射開始までに完了させることを特徴とする。

【0 0 1 2】

ここで、予備加熱工程における予備加熱領域 of 前記予備加熱温度までの加熱は、画像露光に用いる赤外線ビーム of 照射開始 1 分前から照射開始時までの期間内

に完了させることが好ましい態様であり、照射開始30秒前から照射開始時までの期間内に完了させることがより好ましい。

#### 【0013】

また、この時の予備加熱温度は、開始剤の分解温度或いはその分解を促進するのに有効な温度であって、且つ、マイクロカプセルの崩壊（分解）温度には達しない温度であることが効果及び非画像における汚れ防止性の観点から好ましく、より具体的には、予備加熱温度が、50℃～230℃の範囲であることが好ましく、50～200℃の範囲であることがより好ましい。

#### 【0014】

また本発明の画像露光装置は、上記した画像形成方法に用いられる画像露光装置であって、平版印刷版原版が装着可能とされ、装着された平版印刷版原版を保持する保持部材と、前記保持部材により保持された平版印刷版原版を赤外線ビームにより露光して、該平版印刷版原版の画像記録層に画像を形成する露光手段と、前記露光手段により赤外線ビームが照射される平版印刷版原版における露光領域を含む予備加熱領域を、該予備加熱領域に含まれる露光領域に対する赤外線ビームの照射前に局所的に前記予備加熱温度まで加熱する予備加熱手段と、を有することを特徴とする。

#### 【0015】

本発明に係る平版印刷版原版は、その記録層に、重合性化合物を内包するマイクロカプセルと、重合開始剤と、光熱変換剤と、を含有することを特徴とする。このような平版印刷版原版の画像形成機構は以下のとおりである。画像露光における赤外光のエネルギーを、光熱変換剤が熱エネルギーに変換し、その熱により、マイクロカプセル壁が崩壊されるか、あるいは浸透性となり、内包されていた重合性化合物がマイクロカプセル外に放出（滲出）される。また、同じく画像露光のエネルギーによって、重合開始剤から発生した反応開始物質が、マイクロカプセル外に放出（滲出）された重合性化合物の重合開始剤の役割を果たし、重合反応が開始、進行し、表面疎水性領域、即ち画像部が形成されるといった仕組みである。しかし、画像露光に用いられるエネルギーだけでは、マイクロカプセル壁を浸透性にし、さらには重合開始剤を活性化して重合性化合物の硬化反応を進



行させるのに十分な量（濃度）の酸或いはラジカルなどの開始種を画像記録層中に発生させることは難しく、また、前記したように、記録層と支持体との界面付近では、記録層から支持体への熱拡散（熱吸収）が生じ、重合反応の開始、進行に必要な十分な量の開始種が供給されないため、記録層の硬化が充分に行なわれず、強固で耐刷性に優れた画像を形成するに至らなかった。

#### 【0016】

ここで、本発明の画像形成方法は、上記平版印刷版原版を画像露光する前に、その露光領域を含む所定の領域を、マイクロカプセルが崩壊しないエネルギー（通常、270℃程度まで）で、あらかじめ上記露光部を含む領域を部分的に加熱すること（以下、適宜「予備加熱」と称する）を特徴とする。予備加熱温度は、50℃～230℃程度が好ましく、この加熱により、局所的に露光領域周辺が加熱され、画像記録層の当該領域が周辺部よりも高い温度雰囲気を有し、反応開始物質や重合性化合物の運動性が向上し、重合反応の開始及び進行の効率が向上する。さらに、加熱温度をこの領域における重合開始剤を活性化させうる温度、例えば、140～200℃程度とすることにより、あらかじめ重合開始剤から十分な量の反応開始物質を発生させ、その後、該重合開始剤がほとんど失活しないうちに、画像露光を行うことができ、この場合には、画像露光によるエネルギーの大部分がマイクロカプセル壁を浸透性にする目的で使用され、マイクロカプセルが効率よく崩壊して露光領域から放出（滲出）された重合性化合物は、好ましい条件の予備加熱により発生した十分な量の反応開始物質と直ちに効率よく重合反応を開始する。従って、双方の効果があいまって強固で耐刷性に優れた画像を形成し得るものと考えられる。

また、この予備加熱は引き続き実施される画像露光領域を含む、画像形成の反応性向上に有用な局所的な領域のみに実施されるため、エネルギーのロスが少なく、且つ、予熱から画像露光に至るまでの時間が短く、記録層中の有効成分の高い運動性を維持している間に、さらに、好ましい態様においては、予め発生した活性種がほとんど失活しないうちに、画像露光が実施され、有効に重合反応の向上に寄与しうる。

#### 【0017】

また、本発明の画像露光装置では、予備加熱手段が露光手段により赤外線ビームが照射される平版印刷版原版における露光領域を含む予備加熱領域を、該予備加熱領域に含まれる露光領域に対する赤外線ビームの照射前に局所的に前記予備加熱温度まで加熱する。これにより、平版印刷版原版における少なくとも画像記録層を所定の予備加熱温度まで加熱した後、この平版印刷版原版を赤外線ビームにより走査露光できるので、前述したように、画像露光によるエネルギーのほとんどがマイクロカプセルを壊す目的で使用され、マイクロカプセルから残らず放出（滲出）された重合性化合物と、十分な量の開始種とが効率よく重合反応を開始又は進行させることが可能になる。また、この予備加熱手段は露光手段とともに制御され、予備加熱が画像形成の反応性向上に有用な局所的な領域のみに実施されるため、供給される熱エネルギーが有効に反応性向上に寄与するという利点をも有するものである。

#### 【0018】

##### 【発明の実施の形態】

##### [画像露光装置の構成]

まず、本発明に係る画像形成方法が好適に実施される画像露光装置について図面を参照して説明する。

#### 【0019】

##### (第1の実施形態)

図1及び図2には本発明に係る第1の実施形態の画像露光装置が示されている。この画像露光装置10は、平版印刷版原版12をデジタル画像情報に基づいて変調された赤外線レーザ（以下、「IRレーザL」という。）により走査露光し、この平版印刷版原版12にデジタル画像情報に対応する画像（潜像）を形成するものである。ここで、平版印刷版原版12は、特別な現像処理が不要とされた所謂、無処理刷版と呼ばれるものであり、アルミニウム又はアルミ合金からなる支持体及び、この支持体上に成膜された画像記録層を備えており、この画像記録層（以下、単に「記録層」という。）は、少なくとも重合性化合物を内包するマイクロカプセルと、重合開始剤と、光熱変換剤とを含有する。

#### 【0020】

なお、上記酸発生剤或いはラジカル開始剤の如き重合開始剤および光熱変換剤は、それぞれ、マイクロカプセル内、および、マイクロカプセル外、即ち記録層マトリックス中の、少なくとも一方に添加されていればよいが、保存安定性の観点から、重合開始剤は記録層マトリックス中に添加することが好ましい。また、光熱変換剤は、マイクロカプセル内に添加することが感度の観点から好ましい。

#### 【0021】

図1に示されるように、画像露光装置10には装置の外殻部としてケーシング14が設けられており、このケーシング14には、装置の幅方向（矢印W方向）に沿った片側の側板部に平版印刷版原版12の束を載置するための給版台16が取り付けられると共に、この給版台16の上部側に露光完了した平版印刷版原版12を排出するための排出トレイ18が設けられている。ケーシング14内には、1枚の平版印刷版原版12が着脱可能とされた円柱状のアウトードラム20が回転可能に配置されている。このアウトードラム20の外周側には、平版印刷版原版12の先端部及び後端部をアウトードラム20上にそれぞれチャックするためのチャック機構22が設けられると共に、平版印刷版原版12をアウトードラム20の外周面上に巻き付けるためのガイドローラ24が設置されている。

#### 【0022】

ケーシング14内には、アウトードラム20に対向して露光ヘッド26及び、この露光ヘッド26を副走査方向に沿って移動可能に支持する送り機構28が配置されている。露光ヘッド26及び送り機構28は、デジタル画像情報に基づいて変調されたIRレーザLによりアウトードラム20に装着された平版印刷版原版12を走査露光し、この平版印刷版原版12の記録層にデジタル画像情報に対応する画像を形成するためのものである。またケーシング14内には、アウトードラム20の下部側に光源ボックス30が配置されており、この光源ボックス30内には露光ヘッド26へIRレーザLを供給するためのLD光源装置32（図2参照）が収納されている。

#### 【0023】

図1に示されるように、画像露光装置10には、ケーシング14内に給版台16上に積載された平版印刷版原版12をアウトードラム20へ搬送するための給

送機構 34 が設けられている。この給送機構 34 は、平版印刷版原版 12 の給送経路に沿って配置された複数の搬送ローラ 35 及びプレート状のガイド部材 36 を備えている。また給送機構 34 には、給版台 16 側の端部に給版台 16 上に積載された平版印刷版原版 12 の束から 1 枚の平版印刷版原版 12 を分離し、この 1 枚の平版印刷版原版 12 を給送経路へ供給するための分離機構(図示省略)が設けられている。

#### 【0024】

画像露光装置 10 では、給送機構 34 により平版印刷版原版 12 がアウトードラム 20 の上端部付近へ搬送されてくると、チャック機構 22 により平版印刷版原版 12 の先端部がアウトードラム 20 上にチャックされると共に、アウトードラム 20 が所定の正転方向(図 1 の矢印 R1 方向)へ回転開始する。これにより、先端クランプにより先端部がアウトードラム 20 上に拘束された平版印刷版原版 12 は、ガイドローラ 24 によりアウトードラム 20 の外周面上へ加圧されつつ巻き付けられる。

#### 【0025】

画像露光装置 10 では、平版印刷版原版 12 が後端部までアウトードラム 20 上に巻き付けられると、チャック機構 22 により平版印刷版原版 12 の後端部がアウトードラム 20 上へチャックされる。これにより、平版印刷版原版 12 全体がアウトードラム 20 の外周面上に密着した状態とされ、平版印刷版原版 12 のアウトードラム 20 への装着が完了する。画像露光装置 10 では、平版印刷版原版 12 がアウトードラム 20 の装着された状態にて、送り機構 28 により露光ヘッド 26 を副走査方向へ移動させつつ、この露光ヘッド 26 から出射される I R レーザ L を平版印刷版原版 12 へ照射し、平版印刷版原版 12 に対する副走査露光を行う。また画像露光装置 10 では、1 回の副走査完了に同期してアウトードラム 20 を正転方向へ主走査ピッチに対応する回転量だけ回転させることにより、平版印刷版原版 12 に対する主走査が可能になる。

#### 【0026】

図 2 に示されるように、露光ヘッド 26 には、複数個のレンズからなり結像光学系を構成するレンズユニット 58 及び、複数本の光ファイバ 70 の先端部を挟

持した一对の支持板、光ファイバ70の先端面を保護するための透明の保護板等からなるファイバホルダ60が設けられている。この露光ヘッド26はプレート状のキャリア68に搭載されており、このキャリア68と一体となり副走査方向（図2の矢印S方向）に沿って移動する。ここで、複数本の光ファイバ70からそれぞれ出射されたIRレーザLはレンズユニット58に入射し、レンズユニット58により合波されると共にアウトドラム20に装着された平版印刷版原版12上に結像し、所定の形状及びサイズを有するビームスポットを形成する。

#### 【0027】

また送り機構28は、キャリア68を副走査方向に沿ってスライド可能に支持する一对のガイドレール62及びモータユニット64に連結されたねじ軸66を備えている。またキャリア68の下面部にはブロック状の雌ねじ部材69が固定されており、この雌ねじ部材69に穿設された雌ねじ穴にねじ軸66がねじ込まれている。これにより、モータユニット64によりねじ軸66を回転させると、副走査方向に沿って露光ヘッド26は、キャリア68と一体となってねじ軸66の回転方向に対応する方向（前進方向又は後進方向）へねじ軸66の回転量に対応する距離だけ移動する。なお、本実施形態の画像露光装置10では、平版印刷版原版12に対する副走査が露光ヘッド26の前進時のみ行われる。

#### 【0028】

図2に示されるように、複数本の光ファイバ70の他端部は、LD光源装置32における複数個の半導体レーザ72にそれぞれ接続されている。LD光源装置32における半導体レーザ72はプレート状のヒートシンク74上に固定されている。また光ファイバ70の途中にはコネクタアレイ76が設けられており、このコネクタアレイ76を介し、光ファイバ70はファイバホルダ60側の部分と半導体レーザ72側の部分とが接離可能とされている。これにより、例えば、何れかの半導体レーザLDの故障時に、ファイバホルダ60等を分解することなく、故障した半導体レーザ72の交換を簡単に行えるようになっている。

#### 【0029】

送り機構28には、ガイドレール62の下側にチューブ状のケーブルベア78及び樋状のベアガイド80が副走査方向へ延在するように配置されている。ケー

ブルベア 78 は、長手方向に沿って分割された多数のリンク片 82 が直列的にリンク連結された構造とされており、上下方向へフレキシブルな構造とされている。このケーブルベア 78 内には、光ファイバ 70 の露光ヘッド 26 側の部分（先端側）が挿通している。またベアガイド 80 は、ケーブルベア 78 を下方から支持しつつケーブルベア 78 の前後方向への移動を制限している。これにより、露光ヘッド 26 の副走査方向への移動時に、露光ヘッド 26 と共に移動する光ファイバ 70 の先端側がケーブルベア 78 により保護されて、光ファイバ 70 の損傷が防止されている。

#### 【0030】

画像露光装置 10 には、ケーシング 14 内に予備加熱装置 38 が配置されている。この予備加熱装置 38 は熱風加熱により平版印刷版原版 12 を加熱するものであり、図 2 に示されるように加熱ファンユニット 40、この加熱ファンユニット 40 にフレキシブルダクト 42 を通して接続された管状の熱風ノズル 44 を備えている。加熱ファンユニット 40 はケーシング 14 に対して固定されており、熱風ノズル 44 は露光ヘッド 26 と共にキャリア 68 上に搭載されている。フレキシブルダクト 42 は、その先端側の部分が光ファイバ 70 の束と共にケーブルベア 78 内を挿通している。

#### 【0031】

ここで、キャリア 68 上の熱風ノズル 44 は、副走査方向に沿って露光ヘッド 26 の下流側に隣接するように配置されている。また熱風ノズル 44 は、その先端部に所定の開口形状を有する吹出口 46 が設けられており、この吹出口 46 はアウタードラム 20 の外周面に面して開口している。

#### 【0032】

加熱ファンユニット 40 には、ケーシング 14 の外部から吸気した空気を加熱するハロゲンヒータ、セラミックヒータ等からなる加熱部 48 及び、この加熱された空気をフレキシブルダクト 42 内へ加圧状態で送り込む送気部 50 が設けられている。フレキシブルダクト 42 内へ送り込まれた高温状態の空気は熱風ノズル 44 へ供給され、この熱風ノズル 44 の吹出口 46 からアウタードラム 20 に装着された平版印刷版原版 12 へ熱風として吹き付けられる。このとき、熱風ノ

ズル 44 が露光ヘッド 26 の副走査方向下流側に隣接していることから、熱風ノズル 44 の吹出口 46 から吹き出される熱風は、平版印刷版原版 12 における I R レーザ L のビームスポットが投影され露光される領域（これを適宜「露光領域」という。）の副走査方向下流側に隣接した領域（これを適宜「予備加熱領域」という。）に吹き付けられ、この予備加熱領域における記録層を所定の予備加熱温度に加熱する。

#### 【0033】

ここで、予備加熱領域は、副走査方向及び主走査方向に沿ってビームスポット（露光領域）よりも十分に大きなサイズを有している。これにより、露光ヘッド 26 により形成されるビームスポットは、平版印刷版原版 12 における予備加熱領域が予備加熱温度に加熱された直後に、この予備加熱領域に含まれる露光領域を露光することになる。また画像露光装置 10 には、予備加熱装置 38 を制御するための加熱制御部（図示省略）が設けられており、この加熱制御部は、加熱ファンユニット 40 から熱風ノズル 44 へ供給される熱風の温度及び風量をそれぞれ制御し、平版印刷版原版 12 における予備加熱領域の温度を予備加熱温度に調整する。

#### 【0034】

なお、キャリア 68 上に赤外線放射温度計等の温度センサを搭載し、この温度センサにより予備加熱領域の温度（表面温度）を測定し、予備加熱領域の表面温度に対応する測定信号を加熱制御部へ出力するようにしても良い。これにより、加熱制御部は、測定信号に基づいて予備加熱領域の温度をフィードバック制御することが可能になるので、予備加熱領域の温度を精度良く予備加熱温度に調整できるようになる。

#### 【0035】

図 1 に示されるように、画像露光装置 10 には、ケーシング 14 内にアウトドラム 20 から離脱した平版印刷版原版 12 を排出トレイ 18 へ搬送するための搬出機構 84 が設けられている。この搬出機構 84 は、平版印刷版原版 12 の搬出経路に沿って配置された複数の搬送ローラ 86 及びプレート状のガイド部材 88 を備えている。

**【0036】**

画像露光装置 10 では、アウトードラム 20 へ装着された平版印刷版原版 12 に対する露光（画像形成）完了後に、アウトードラム 20 を逆転方向（図 1 の矢印 R2 方向）へ回転させると共に、チャック機構 22 により平版印刷版原版 12 の後端部及び先端部をアウトードラム 20 から順次解放する。これに連動し、搬出機構 84 は、搬送ローラ 86 を回転させることで、アウトードラム 20 上から排出経路の入口部へ送り出されてきた平版印刷版原版 12 を排出トレイ 18 へ搬送開始し、この平版印刷版原版 12 を排出トレイ 18 上へ排出する。

**【0037】**

なお、予備加熱のタイミングについては、前記したように、予備加熱温度までの加熱は、画像露光に用いる赤外線ビームの照射開始 1 分前から照射開始時までの期間内、さらには、照射開始 30 秒前から照射開始時までの期間内に完了させることが好ましいが、これは、用いる露光装置、加熱装置、平版印刷版原版の有効成分、所望の感度などにより適宜選択できる。また、予備加熱のタイミングは、露光装置のドラム周長、主走査速度、露光ヘッドと予備加熱ヘッドの間隔などを調整することにより、制御が可能である。

**【0038】**

なお、本発明に係る画像露光装置 10 の予備加熱装置 38 は、平版印刷版原版 12 表面へ直接、熱風を吹き付けて平版印刷版原版 12 の予備加熱領域を予備加熱するものであるが、予備加熱装置としては、熱風を用いるものに限定されず、例えば、キャリア 68 にハロゲンヒータ、セラミックヒータ等の発熱体を搭載し、この発熱体からの赤外線を平版印刷版原版 12 へ照射して予備加熱領域を加熱するようにしても、またキャリア 68 にマグネトロンを搭載し、このマグネトロンにより発生させた所定波長の電磁波を平版印刷版原版 12 の画像記録層へ照射し、画像記録層中における水等の物質を共振させて加熱（電磁波加熱）するようにしても、またキャリア 68 に電磁コイルを搭載し、この電磁コイルからの高周波磁界を平版印刷版原版 12 における金属製の支持体に印加し、この支持体を誘導加熱するようにしても良い。

**【0039】**



なお、上記電磁波加熱を行うにあたっては、電磁波を有効に吸収し熱エネルギーに変換させる目的から、記録層成分中に電磁波に共鳴し、発熱し得る成分を含有させておくことが好ましい。例えば、一般的に用いられる 240 Hz の電磁波を用いる場合には、水がその成分に該当するため、記録層成分中に親水性樹脂や水溶性化合物などの水を保持する化合物を含有させることで、該記録層中の保水性を向上させ、効率的な発熱を生じさせることができる。ここで用いられる親水性樹脂としては、本明細書における後述の親水性樹脂の項に記載のものが挙げられ、中でも、アラビヤゴム、ソヤゴム、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシメチルセルロースなどの多糖類、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸ナトリウム、ヒドロキシプロピルアクリレート、ポリビニルアルコールなど分子中に水酸基有する高分子化合物、また、低分子化合物としては、ソルビトール、グリセリンなどの多価アルコールが記録層の保水性向上の観点から好ましい。

#### 【0040】

このようにして画像露光され、画像露光装置から排出された平版印刷版原版は、その後、特段の液体現像液による現像処理を行なうことなしに印刷機に装着し、インキと湿し水を用いて通常の手順で印刷することができる。即ち、露光後の平版印刷版原版の未露光部は、印刷工程の初期の段階で、湿し水等に含まれる水性成分やインキなどの油性成分により容易に除去されて親水性の支持体表面が露出し、そこに湿し水が付着して非画像部が形成され、露光により硬化した疎水性領域はインク受容性の画像部を形成する。

また、これらの平版印刷版原版は、水または適当な水溶液を現像液とする現像処理を行なった後、印刷に用いることもできる。

#### 【0041】

本発明の方法により画像形成された平版印刷版原版は、局所的に効率よく実施された予備加熱工程の機能により画像部領域が十分に硬化し、画像部の強度に優れるため、いわゆる機上現像型の平版印刷版において課題となっていた高耐刷性の実現され、多数枚の良好な印刷物を得ることが可能となったものである。

なお、本発明の方法は、赤外線レーザを用いたデジタルデータに基づく走査露光のみならず、赤外線ビームを用いるものであれば、アナログデータに基づく画

像露光にも適用できることはいうまでもない。

#### 【0042】

(平版印刷版原版の構成)

次に、本発明の方法に好適に適用し得る、液体现像処理工程を必要とせず画像形成することが可能な平版印刷版原版の構成について詳細に説明する。

本発明に係る平版印刷版原版は、支持体上に重合性化合物を内包するマイクロカプセルと、重合開始剤と、光熱変換剤と、を含有する画像記録層を備えてなるものである。

#### 【0043】

[画像記録層]

(重合性化合物を内包するマイクロカプセル)

本発明に用いられる重合性化合物としては、カチオン重合性化合物およびラジカル重合性化合物が挙げられる。

#### 【0044】

<カチオン重合性化合物>

本発明に用いられるカチオン重合性化合物としては、分子内に、カチオン重合性を有する化合物であれば特に制限はないが、中でも、ビニルオキシ基、またはエポキシ基を有する化合物が好適に用いられる。

#### 【0045】

本発明に好適なビニルオキシ基を有するカチオン重合性化合物としては、例えば、特開 2002-29162 に記載の化合物が挙げられる。

具体的には、テトラメチレングリコールジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、テトラエチレングリコールジビニルエーテル、ペンタエリスリトールジビニルエーテル、ペンタエリスリトールトリビニルエーテル、ペンタエリスリトールテトラビニルエーテル、1, 4-ビス {2- (ビニルオキシ) エチルオキシ} ベンゼン、1, 2-ビス {2- (ビニルオキシ) エチルオキシ} ベンゼン、1, 3-ビス {2- (ビニルオキシ) エチルオキシ} ベンゼン、1, 3, 5-トリス {2- (ビニルオキシ) エチルオキシ} ベンゼン、4, 4'-ビス {2- (ビニルオキシ) エチルオキシ} ビフェニル、4, 4'-ビス {

2- (ビニルオキシ) エチルオキシ} ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス {2- (ビニルオキシ) エチルオキシ} ジフェニルメタン、1, 4-ビス {2- (ビニルオキシ) エチルオキシ} ナフタレン、2, 5-ビス {2- (ビニルオキシ) エチルオキシ} フラン、2, 5-ビス {2- (ビニルオキシ) エチルオキシ} チオフェン、2, 5-ビス {2- (ビニルオキシ) エチルオキシ} イミダゾール、2, 2-ビス [4- {2- (ビニルオキシ) エチルオキシ} フェニル] プロパン {ビスフェノール A のビス (ビニルオキシエチル) エーテル}、2, 2-ビス {4- (ビニルオキシメチルオキシ) フェニル} プロパン、2, 2-ビス {4- (ビニルオキシ) フェニル} プロパンなどが挙げられ、中でも、2, 2-ビス [4- {2- (ビニルオキシ) エチルオキシ} フェニル] プロパン、ビスフェノール A のビス (ビニルオキシエチル) エーテル、2, 2-ビス {4- (ビニルオキシメチルオキシ) フェニル} プロパン、2, 2-ビス {4- (ビニルオキシ) フェニル} プロパンが特に好ましい。また、本発明はこれらに限定されるものではない。

#### 【0046】

本発明に好適なエポキシ基を有するカチオン重合性化合物としては、2 個以上エポキシ基を有する化合物が好ましく、多価アルコールや多価フェノールなどとエピクロロヒドリンとの反応によって得られるグリシジルエーテル化合物又はそのプレポリマー、更に、アクリル酸グリシジル又はメタクリ酸グリシジルの重合体もしくは共重合体等を挙げることができる。

#### 【0047】

具体例的には、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、トリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、水添ビスフェノール A のジグリシジルエーテル、ヒドロキノンジグリシジルエーテル、レソルシノールジグリシジルエーテル、ビスフェノール A のジグリシジルエーテル又はエピクロロヒドリン重付加物、ビスフェノール F のジグリシジルエーテル又はエピクロロヒドリン重付加物、ハロゲン化ビスフェノール A のジグリシジルエーテル又はエピクロロヒドリン重付加物、ビ

フェニル型ビスフェノールのジグリシジルエーテル又はエピクロロヒドリン重付加物、ノボラック樹脂のグリシジルエーテル化物等、更に、メタクリ酸メチル／メタクリ酸グリシジル共重合体、メタクリ酸エチル／メタクリ酸グリシジル共重合体等が挙げられ、中でも、ビスフェノールAのジグリシジルエーテル又はエピクロロヒドリン重付加物、ハロゲン化ビスフェノールAのジグリシジルエーテル又はエピクロロヒドリン重付加物、ビフェニル型ビスフェノールのジグリシジルエーテル又はエピクロロヒドリン重付加物が特に好ましい。また、本発明はこれらに限定されるものではない。

#### 【0048】

上記化合物の市販品としては、例えば、ジャパンエポキシレジン（株）製のエピコート1001（分子量約900、エポキシ当量450～500）、エピコート1002（分子量約1600、エポキシ当量600～700）、エピコート1004（約1060、エポキシ当量875～975）、エピコート1007（分子量約2900、エポキシ当量2000）、エピコート1009（分子量約3750、エポキシ当量3000）、エピコート1010（分子量約5500、エポキシ当量4000）、エピコート1100L（エポキシ当量4000）、エピコートYX31575（エポキシ当量1200）、住友化学（株）製のスミエポキシESC N-195XHN、ESC N-195XL、ESC N-195XF等を挙げることができる。

#### 【0049】

##### <ラジカル重合性化合物>

本発明に用いられるラジカル重合性化合物としては、分子内にエチレン性不飽和結合を有するものであれば特に制限はない。

エチレン性不飽和結合を含む官能基としては、例えば、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、アリル基などが挙げられ、これらを少なくとも1個、好ましくは2個以上有する化合物が好適に用いられる。このような化合物群は当該産業分野において、ラジカル重合性化合物用のモノマー又は架橋剤として広く知られるものであり、本発明においては、これらを特に限定することなく用いることができる。化学的形態としては、モノマー、プレポリマー、すなわち2量体

、3量体、オリゴマー、重合体もしくは共重合体、又はそれらの混合物である。

#### 【0050】

本発明に好適なラジカル重合性化合物としては、特開2001-277740号に記載のエチレン性不飽和基を有する化合物が挙げられる。

代表例としては、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジアクリレートとキシリレンジイソシアナートとの付加体などが挙げられる。

エチレン性不飽和基を有する化合物の重合体又は共重合体形態のものとしては、例えば、アリルメタクリレートの共重合体、アリルメタクリレート/メタクリル酸共重合体、アリルメタクリレート/エチルメタクリレート共重合体、アリルメタクリレート/ブチルメタクリレート共重合体などを挙げることができる。

中でも、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、アリルメタクリレート/メタクリル酸共重合体が特に好ましい。また、本発明はこれらに限定されるものではない。

#### 【0051】

##### <その他の重合性化合物>

更に、本発明に係るマイクロカプセルの内包物としては、上記重合性化合物以外に、以下に挙げる熱反応性基を有する熱重合性化合物を含有していてもよい。

熱重合性基としては、例えば、付加反応を行うイソシアナート基、そのブロック体、及び、前記カチオン重合性基または前記エチレン性不飽和基との反応相手である活性水素原子を有する官能基(例えば、アミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基など)、

縮合反応を行うカルボキシ基、並びに、その反応相手であるヒドロキシ基及びアミノ基、

開環付加反応を行う酸無水物、並びに、その反応相手であるアミノ基及びヒド

ロキシ基、などが挙げられる。

#### 【0052】

本発明に好適なイソシアナート基を有する化合物としては、トリレンジイソシアナート、ジフェニルメタンジイソシアナート、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアナート、キシリレンジイソシアナート、ナフタレンジイソシアナート、シクロヘキサベンフェレンジイソシアナート、イソホロレンジイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート、シクロヘキシルジイソシアナート、又は、これらをアルコールもしくはアミンでブロックした化合物を挙げることができる。

#### 【0053】

本発明に好適なアミノ基を有する化合物としては、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、ヘキサメチレンジアミン、プロピレンジアミン、ポリエチレンジアミンなどが挙げられる。

本発明に好適なヒドロキシ基を有する化合物としては、末端メチロール基を有する化合物、ペンタエリスリトールなどの多価アルコール、ビスフェノール・ポリフェノール類などを挙げることができる。

#### 【0054】

本発明に好適なカルボキシ基を有する化合物としては、ピロメリット酸、トリメリット酸、フタル酸などの芳香族多価カルボン酸、アジピン酸などの脂肪族多価カルボン酸などが挙げられる。

本発明に好適な酸無水物としては、ピロメリット酸無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物などが挙げられる。

#### 【0055】

また、本発明に係る画像記録層には、光熱変換剤および重合開始剤を、マイクロカプセル中および記録層マトリックス中の少なくとも一方に添加する必要があるが、これらの成分をマイクロカプセル中に添加する際には、上記の内包物と同じ溶媒に溶解または分散させて内包させる。また、使用可能な光熱変換剤および重合開始剤については後述する。

#### 【0056】

上記各成分をマイクロカプセル化する方法としては、公知の方法が適用できる

。例えばマイクロカプセルの製造方法としては、米国特許 2800457 号、同 2800458 号にみられるコアセルベーションを利用した方法、英国特許 990443 号、米国特許 3287154 号、特公昭 38-19574 号、同 42-446 号、同 42-711 号にみられる界面重合法による方法、米国特許 3418250 号、同 3660304 号にみられるポリマーの析出による方法、米国特許 3796669 号に見られるイソシアナートポリオール壁材料を用いる方法、米国特許 3914511 号に見られるイソシアナート壁材料を用いる方法、米国特許 4001140 号、同 4087376 号、同 4089802 号にみられる尿素ホルムアルデヒド系又は尿素ホルムアルデヒドレゾルシノール系壁形成材料を用いる方法、米国特許 4025445 号にみられるメラミンホルムアルデヒド樹脂、ヒドロキシセルロース等の壁材を用いる方法、特公昭 36-9163 号、同 51-9079 号にみられるモノマー重合による *in situ* 法、英国特許 930422 号、米国特許 3111407 号にみられるスプレードライニング法、英国特許 952807 号、同 967074 号にみられる電解分散冷却法などがあるが、これらに限定されるものではない。

#### 【0057】

本発明に用いられる好ましいマイクロカプセル壁材としては、塗布溶剤に膨潤し、且つ、3次元架橋を形成し得る性質を有するものである。このような観点から、マイクロカプセルの壁材は、ポリウレア、ポリウレタン、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアミド、及びこれらの混合物が好ましく、特に、ポリウレア及びポリウレタンが好ましい。また、マイクロカプセル壁に熱反応性基を有する化合物を導入しても良い。

得られたマイクロカプセルの平均粒径は、 $0.01 \sim 3.0 \mu\text{m}$  が好ましいが、 $0.05 \sim 2.0 \mu\text{m}$  がさらに好ましく、 $0.10 \sim 1.0 \mu\text{m}$  が特に好ましい。この範囲内で良好な解像度と経時安定性が得られる。

#### 【0058】

このようなマイクロカプセルは、カプセル壁材が熱により崩壊するか又は透過性となることにより、内包していた重合性化合物が系内に放出され、硬化反応が生起、進行するが、前記予備加熱工程における予備加熱温度がカプセル壁材の透

過性となる温度に達すると所望されない非画像領域での硬化反応が生じて非画像部に汚れを生じやすくなるため、予備加熱温度はカプセル壁材の透過性となる温度未満、好ましくはカプセル壁材の透過性となる温度を 30℃下回る温度を上限とすることが好ましい。カプセル壁材の透過性となる温度は、カプセル壁材を形成する物質や壁材の厚みにより異なるが、例えば、トリメチロールプロパンとキシリレンジイソシアナートとの付加体をカプセル壁材とした場合は、286℃程度であり、トリメチロールプロパンとキシリレンジイソシアナートの付加体、ミリオネートMR-200（日本ポリウレタン製芳香族イソシアナート）及びテトラエチレンペンタミンの反応生成物を壁材とした場合は、278℃程度である。

#### 【0059】

また、このようなマイクロカプセルは、カプセル同志が熱により合体してもよいし、合体しなくとも良い。要は、マイクロカプセル内包物が、赤外線ビームを用いた画像露光によりカプセル表面もしくはマイクロカプセル外に滲み出て、後述する重合開始剤から発生した反応開始物質と化学反応を起こすか、又は、反応開始物質がマイクロカプセル壁内に浸入し、化学反応を起こして硬化することが可能な構成を有するものであればよい。さらに、このような重合性化合物は、任意成分として記録層に添加される後述の親水性樹脂又は低分子化合物と反応してもよい。また、マイクロカプセルに、互いに熱反応するようなそれぞれ異なる官能基をもたせることによって、マイクロカプセル同士を反応させてもよい。従って、マイクロカプセル同士が、熱により溶融合体することは画像形成上好ましいことであるが、必須ではない。

#### 【0060】

このようなマイクロカプセルの記録層への添加量は、固形分換算で、記録層固形分の 50 質量%以上が好ましく、70～98 質量%がより好ましい。この範囲内で、良好な画像形成ができ、良好な耐刷性が得られる。

#### 【0061】

マイクロカプセルを含有する記録層には、該マイクロカプセルの内包物が溶解し、かつ壁材が膨潤する溶剤をマイクロカプセル分散媒中に添加することができる。このような溶剤を添加することによって、画像露光時、マイクロカプセル内



包物のカプセル外への拡散が促進される。

このような溶剤としては、マイクロカプセル分散媒、マイクロカプセル壁の材質、壁厚及び内包物に依存するが、多くの市販されている溶剤から容易に選択することができる。例えば架橋ポリウレア、ポリウレタン壁からなる水分散性マイクロカプセルの場合、アルコール類、エーテル類、アセタール類、エステル類、ケトン類、多価アルコール類、アミド類、アミン類、脂肪酸類などが好ましい。

#### 【0062】

具体的化合物としては、メタノール、エタノール、第3ブタノール、n-プロパノール、テトラヒドロフラン、乳酸メチル、乳酸エチル、メチルエチルケトン、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、 $\gamma$ -ブチラクトン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミドなどが挙げられるが、本発明はこれらに限定されない。また、これらの溶剤を2種以上併用しても良い。マイクロカプセル分散媒には単独では溶解しないが、前記例示した溶剤を混合することにより溶解する溶剤も用いることができる。

#### 【0063】

このような溶剤の添加量は、素材の組み合わせにより決まるものであるが、通常、記録層塗布液の5～95質量%が有効であり好ましい範囲は、10～90質量%、より好ましい範囲は15～85質量%である。

#### 【0064】

(光熱変換剤)

本発明に係る記録層には、光のエネルギーを吸収し、熱に変換する機能を有する光熱変換剤を添加する必要がある。この場合、光熱変換剤を前記マイクロカプセル内および記録層マトリックス中の少なくとも一方に添加すればよく、本発明においては、赤外線エネルギーが画像形成性に効率よく寄与するという観点から、マイクロカプセル内に添加することが好ましい。

#### 【0065】

光熱変換剤としては、赤外線、中でも近赤外線(波長700～1200nm)を吸収する物質であればよく、種々の公知の顔料、染料又は色素、及び金属微粒

子を用いることができる。

#### 【0066】

例えば、特開2001-301350公報、特開2002-137562公報、日本印刷学会誌、38巻35～40頁(2001)「新イメージング材料、2. 近赤外線吸収色素」等に記載の顔料、染料又は色素、及び金属微粒子が好適に用いられる。これらの顔料及び金属微粒子は、必要に応じて、公知の表面処理を施したものをを用いることができる。

#### 【0067】

より具体的には、染料又は色素として、米国特許4756993号、同4973572号、特開平10-268512号、同11-235883号、特公平5-13514号、同5-19702号、特開2001-347765号等に記載のシアニン色素、ポリメチン色素、アゾメチン色素、スクアリリウム色素、ピリリウム及びチオピリリウム塩系染料、ジチオール金属錯体、フタロシアニン色素等が挙げられる。特に好ましいものとしては、シアニン色素、スクワリリウム色素、ピリリウム塩、フタロシアニン色素が挙げられる。

#### 【0068】

顔料としては、不溶性アゾ顔料、アゾレーキ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料、フタロシアニン系顔料、アントラキノン系顔料、ペリレン及びペリノン系顔料、チオインジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、ジオキサジン系顔料、イソインドリノン系顔料、キノフタロン系顔料、染付けレーキ顔料、アジン顔料、ニトロソ顔料、ニトロ顔料、天然顔料、蛍光顔料、無機顔料、カーボンプラック等が使用できる。中でもカーボンプラックが好適である。

金属微粒子としては、Ag、Au、Cu、Sb、Ge及びPbの微粒子が好ましく、Ag、Au及びCuの微粒子がより好ましい。

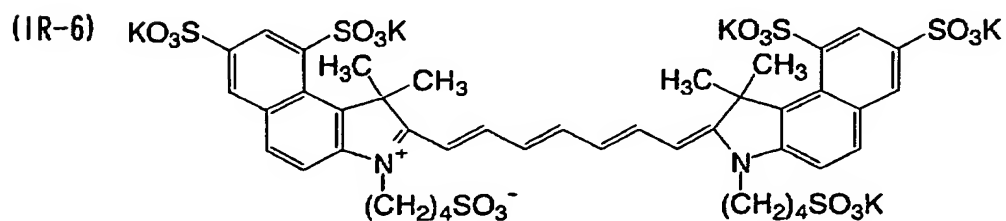
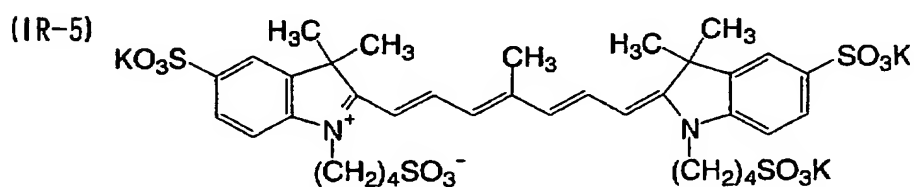
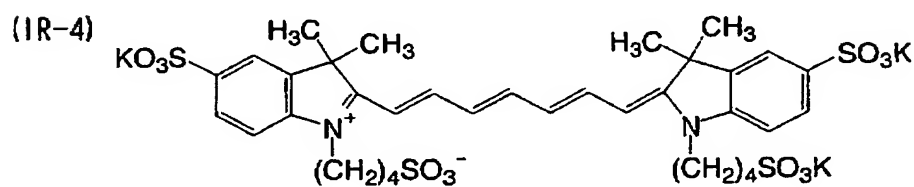
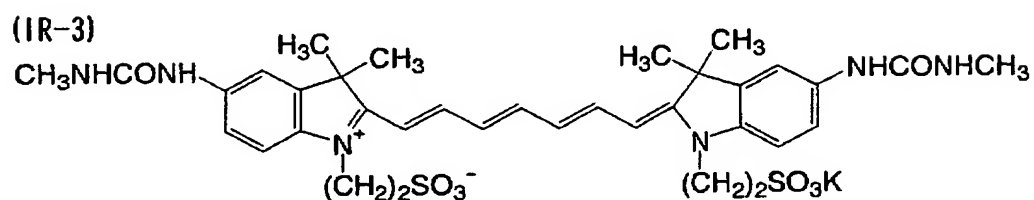
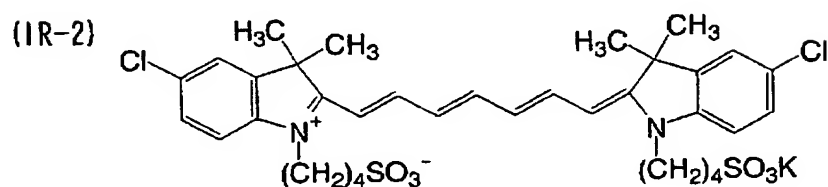
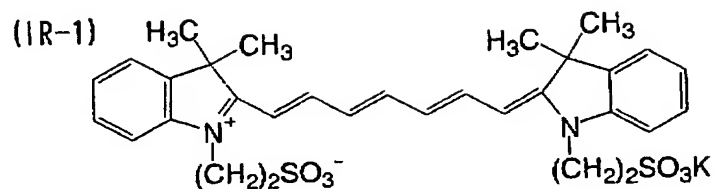
#### 【0069】

以下に、特に好適な光熱変換剤の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、(IR-1)～(IR-11)は、画像記録層マトリックス中に添加するのに好適な親水性の光熱変換剤であり、(IR-21)～(IR-29)は、マイクロカプセル中に内包させるのに好適な親油性の光熱変換剤

である。

【0070】

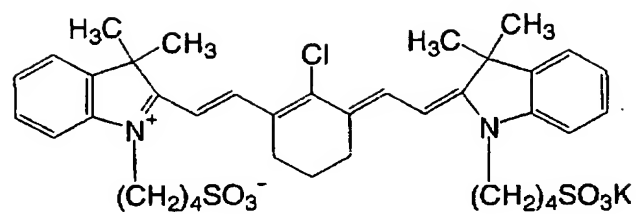
【化1】



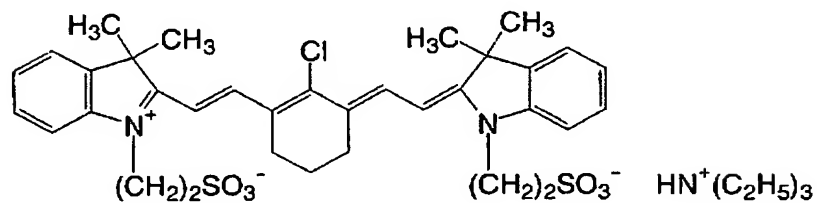
【0071】

## 【化 2】

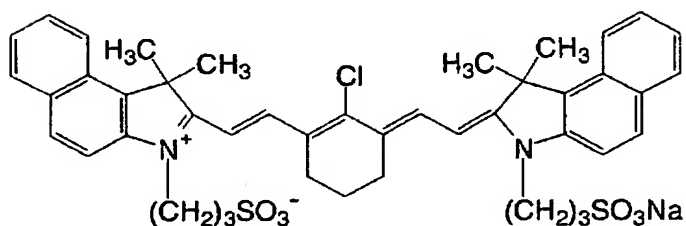
(IR-7)



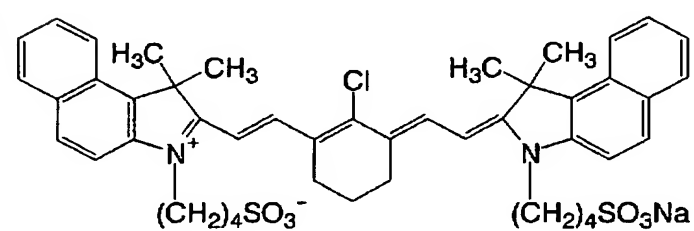
(IR-8)



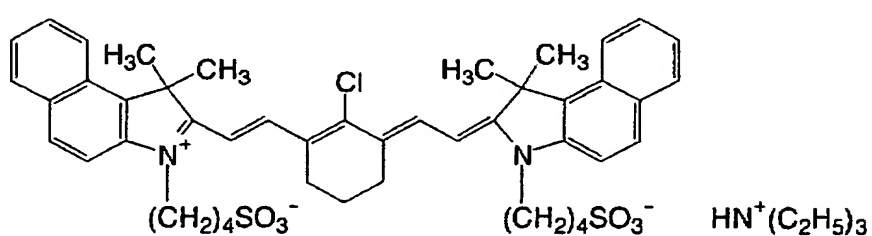
(IR-9)



(IR-10)



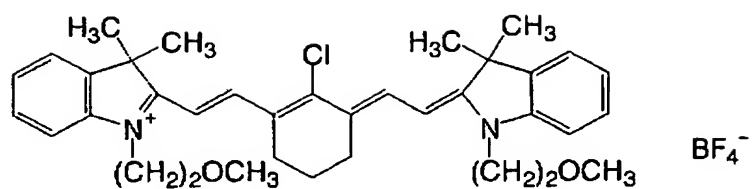
(IR-11)



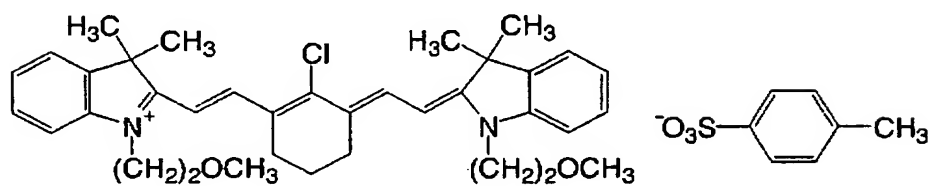
【 0 0 7 2 】

## 【化3】

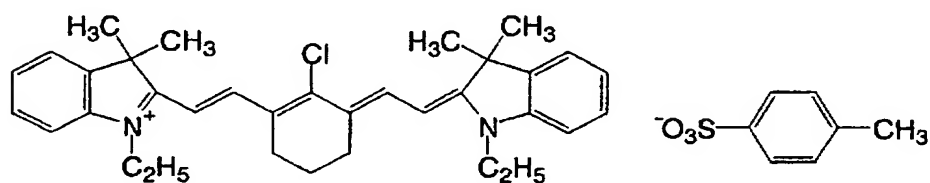
(IR-21)



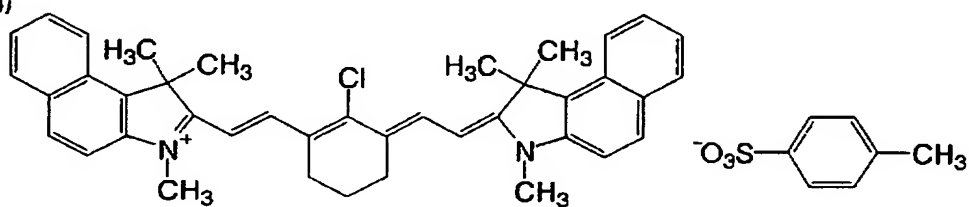
(IR-22)



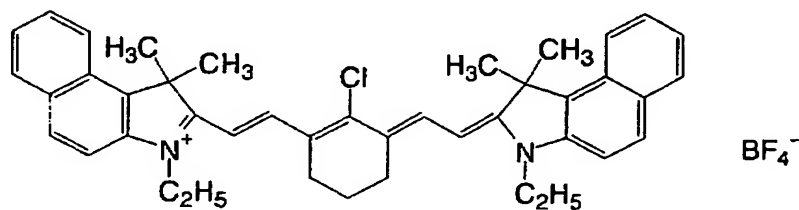
(IR-23)



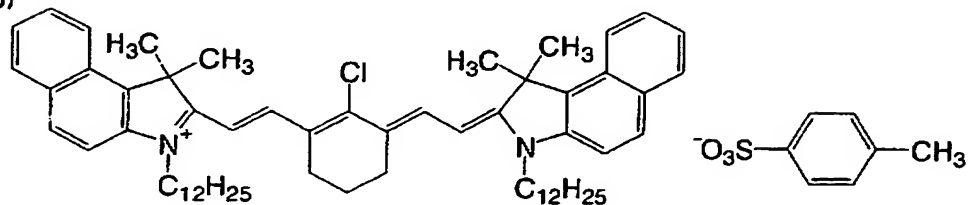
(IR-24)



(IR-25)



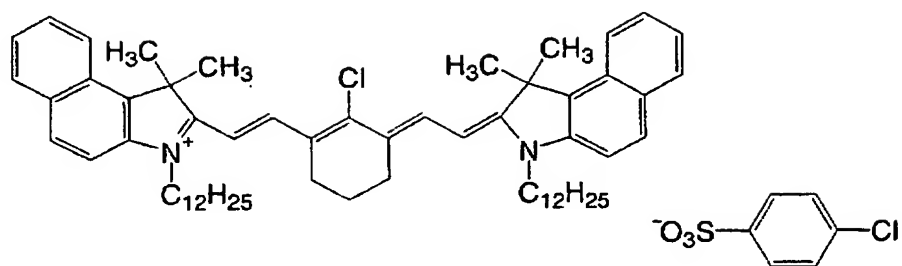
(IR-26)



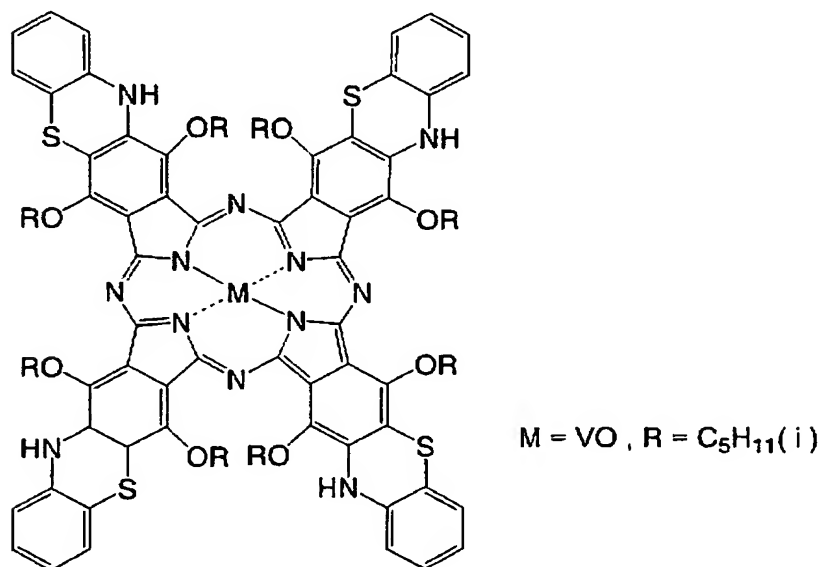
【0073】

## 【化 4】

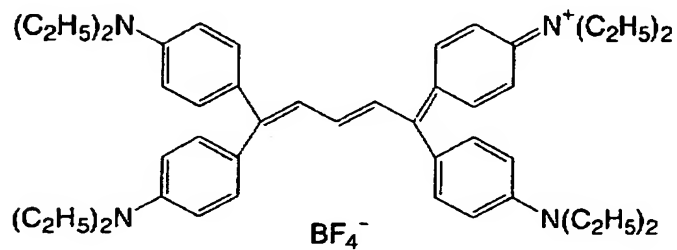
(IR-27)



(IR-28)



(IR-29)



## 【0074】

光熱変換剤の添加量は、マイクロカプセル中に添加する場合には、全マイクロカプセル内包物の1～50質量%が好ましく、3～25質量%がより好ましい。

一方、光熱変換剤を画像記録層マトリックス中に添加する場合には、記録層固形分の1～50質量%が好ましく、3～25質量%がより好ましい。この範囲において、記録層の膜強度を損なうことなく、良好な感度を得られる。

#### 【0075】

(重合開始剤)

本発明に係る記録層には、画像記録層マトリックス中に、熱により反応開始物質を発生し、前記重合性化合物の反応を開始、促進する重合開始剤を添加する必要がある。この場合、重合開始剤を前記マイクロカプセル内および画像記録層マトリックス中の少なくとも一方に添加すればよいが、安定性の観点から、重合性化合物とマイクロカプセル壁を隔てて存在するよう、記録層マトリックス中に添加することが好ましい。

#### 【0076】

本発明に用いられる重合開始剤の種類としては、公知の酸発生剤またはラジカル発生剤が挙げられ、前者は、前記マイクロカプセル中の重合性化合物としてカチオン重合性化合物を用いた場合に使用され、後者は、同じく重合性化合物としてラジカル重合性化合物を用いた場合に使用される。

また、発生した酸またはラジカルにより変色する染料と組み合わせて焼きだし系を形成することもできる。

#### 【0077】

以下、これら重合開始剤について説明する。

##### <酸発生剤>

本発明において、前記カチオン重合性化合物と組合せて用いられる酸発生剤としては、熱を吸収して酸を発生するものであれば、特に制限はない。このような酸発生剤としては、公知の酸前駆体、酸発生剤が好適に用いられ、例えば、焼き出し画像形成用の酸発生剤、マイクロレジスト等に使用されている酸発生剤等が挙げられる。

#### 【0078】

より具体的には、特開2002-29162号、特開2002-46361号、特開2002-137562号などに記載のトリハロメチル置換ヘテロ環化合

物に代表される有機ハロゲン化合物、イミノスルフォネート等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、ジスルホン化合物、オニウム塩（例えばヨードニウム塩、ジアゾニウム塩、スルホニウム塩など）を挙げることができる。またこれらの酸を発生する基又は化合物をポリマーの主鎖又は側鎖に導入した化合物を用いることもできる。

**【0079】**

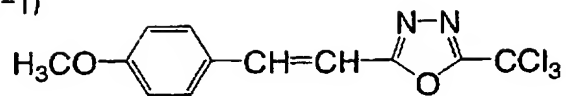
以下、本発明に好適に使用し得る酸発生剤の具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

**【0080】**

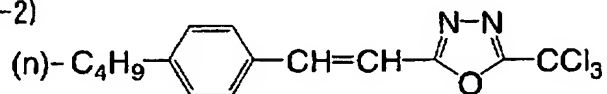


## 【化5】

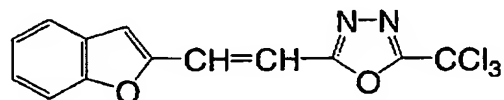
(A-1)



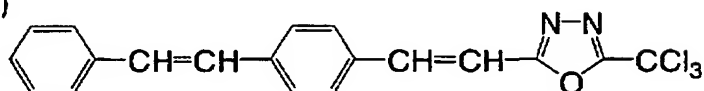
(A-2)



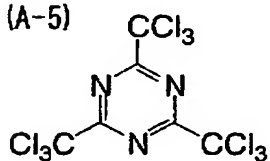
(A-3)



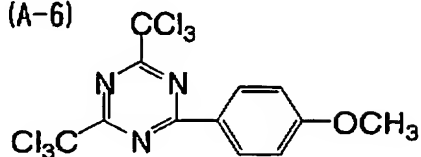
(A-4)



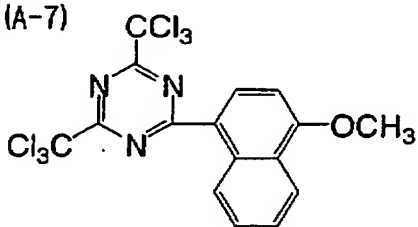
(A-5)



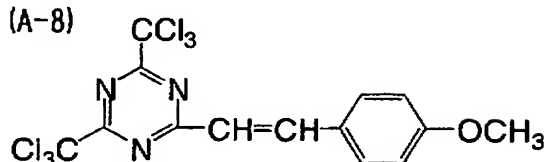
(A-6)



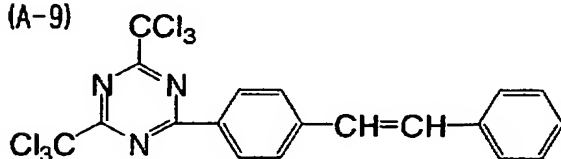
(A-7)



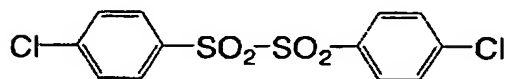
(A-8)



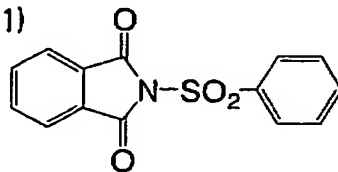
(A-9)



(A-10)



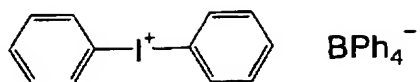
(A-11)



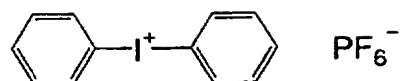
【0081】

## 【化 6】

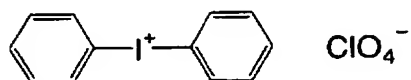
(A1-1)



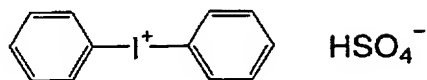
(A1-2)



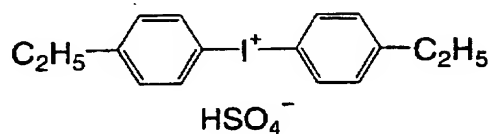
(A1-3)



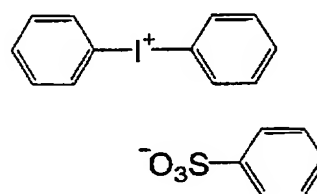
(A1-4)



(A1-5)



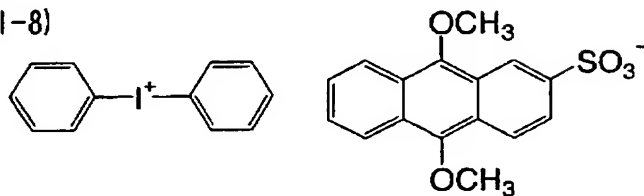
(A1-6)



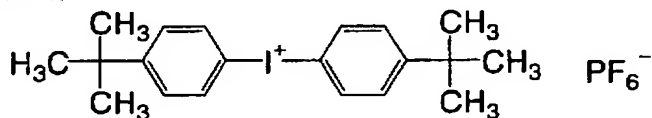
(A1-7)



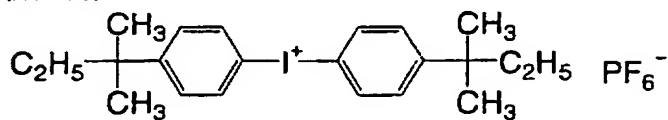
(A1-8)



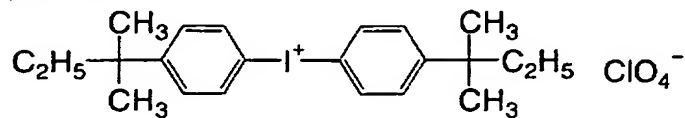
(A1-9)



(A1-10)



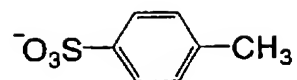
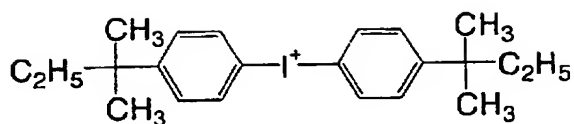
(A1-11)



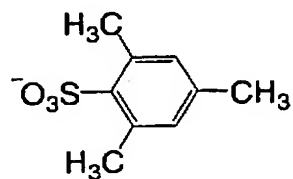
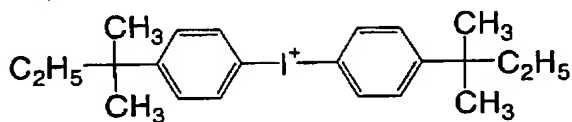
【0082】

## 【化 7】

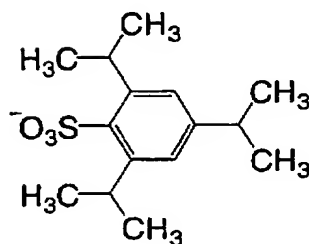
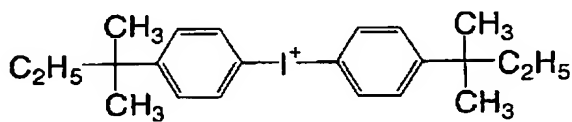
(A1-12)



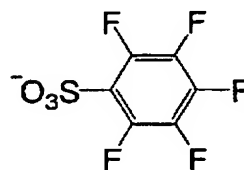
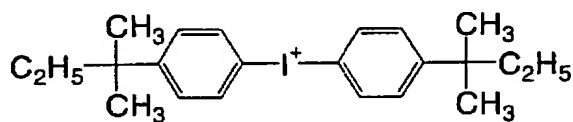
(A1-13)



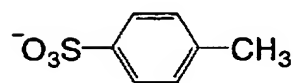
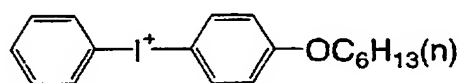
(A1-14)



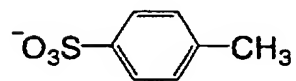
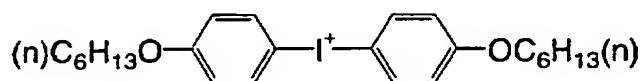
(A1-15)



(A1-16)



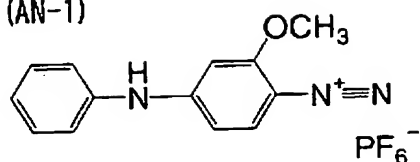
(A1-17)



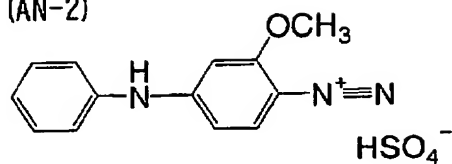
【 0 0 8 3 】

## 【化 8】

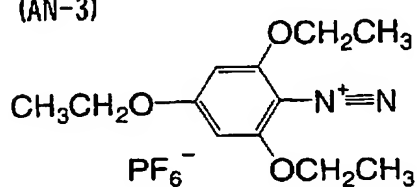
(AN-1)



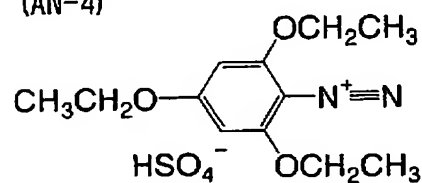
(AN-2)



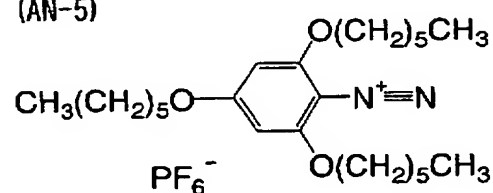
(AN-3)



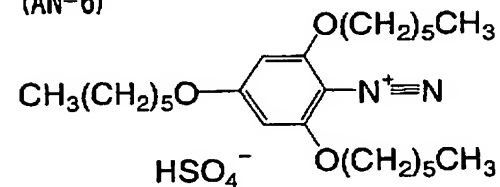
(AN-4)



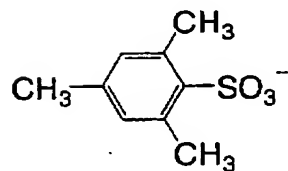
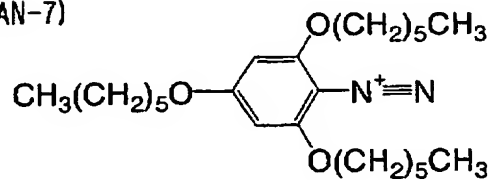
(AN-5)



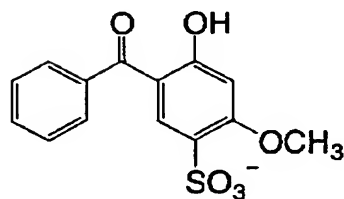
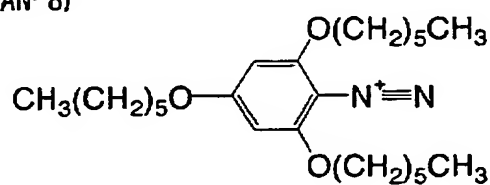
(AN-6)



(AN-7)



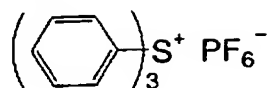
(AN-8)



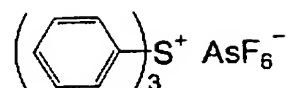
【 0 0 8 4 】

## 【化9】

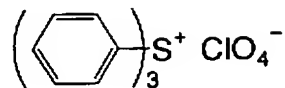
(AS-1)



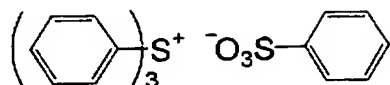
(AS-2)



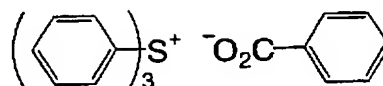
(AS-3)



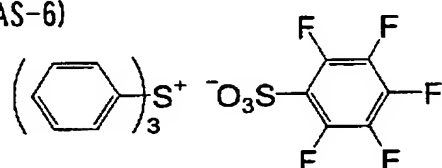
(AS-4)



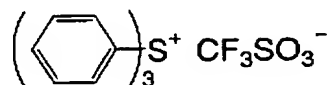
(AS-5)



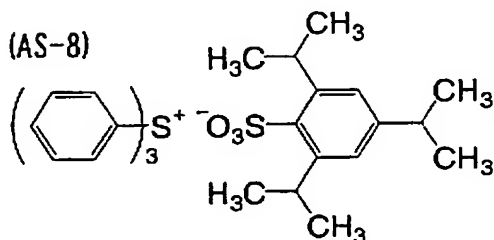
(AS-6)



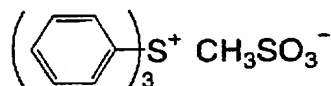
(AS-7)



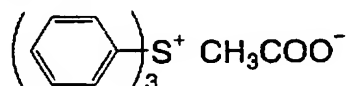
(AS-8)



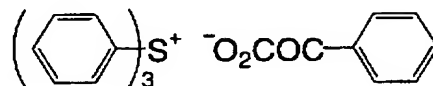
(AS-9)



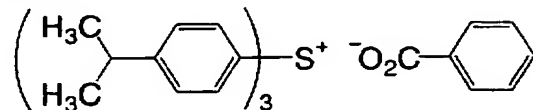
(AS-10)



(AS-11)



(A-12)



## 【0085】

上記酸発生剤は2種以上を組み合わせることもできる。

酸発生剤の添加量は、記録層全固形分の0.01～20質量%が好ましく、0.1～10質量%がより好ましい。この範囲内で、機上現像性を損なわず、良好な反応開始又は促進効果が得られる。

## 【 0 0 8 6 】

## ＜ラジカル発生剤＞

本発明において、ラジカル重合性化合物と組合せて用いられるラジカル発生剤としては、熱を吸収してラジカルを発生するものであれば、特に制限はない。このようなラジカル発生剤としては、公知の熱ラジカル発生剤が好適に使用され、例えば、光ラジカル重合の光開始剤などが挙げられる。

具体的には、前記酸発生剤として挙げた、スルホン酸を発生する化合物、ジスルホン化合物、オニウム塩（例えば、ヨードニウム塩、ジアゾニウム塩、スルホニウム塩など）等を、ラジカル発生剤としても使用することができる。

## 【 0 0 8 7 】

具体例としては、前記に挙げた、化合物（A I - 1）～（A I - 1 7）、（A N - 1）～（A N - 8）および（A S - 1）～（A S - 1 2）を挙げることができるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

上記ラジカル発生剤は 2 種以上を組み合わせることもできる。

ラジカル発生剤の添加量は、記録層全固形分の 0. 0 1 ～ 2 0 質量％が好ましく、0. 1 ～ 1 0 質量％がより好ましい。この範囲内で、機上現像性を損なわず、良好な反応開始又は促進効果が得られる。

## 【 0 0 8 8 】

本発明の方法においては、前記予備加熱工程における予備加熱により、重合開始剤（酸発生剤またはラジカル発生剤）の分解を開始・促進することにより、カプセル壁材が透過性となり系中に放出された重合性化合物と重合開始剤との硬化反応の効率が向上する効果が得られる。このため、予備加熱温度は重合開始剤の分解を開始、促進する温度以上とすることが好ましく、分解温度を少なくとも 1 0 ℃上回る温度とすることがさらに好ましい。重合開始剤の分解温度は、化合物の種類により異なるが、例えば、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホン酸（A I - 7；本明細書に例示の酸発生剤）の場合は 1 6 0 ℃程度であり、トリフェニルスルホニウムベンゾイル蟻酸（A S - 1 1；本明細書に例示のラジカル発生剤）の場合は 2 0 0 ℃程度である。

## 【 0 0 8 9 】

また、本発明は、前記予備加熱工程によって局所的に露光領域周辺が加熱することで、重合開始剤や重合性化合物の運動性を向上させ、重合反応の開始及び進行の効率を向上させるといった目的も有する。そのため、予備加熱後、該重合開始剤や重合性化合物の運動性が失活しないうちに、赤外線ビームの照射を行うことが好ましい。その場合、予備加熱を赤外線ビーム照射開始前1分から照射開始時までの期間内に完了させることが好ましい。

#### 【0090】

また、本発明に係る記録層には、焼き出し画像生成のため、酸またはラジカルによって変色する化合物を添加することができる。このような化合物としては、例えばジフェニルメタン系、トリフェニルメタン系、チアジン系、オキサジン系、キサンテン系、アンスラキノ系、イミノキノ系、アゾ系、アゾメチン系等の各種色素が有効に用いられる。

#### 【0091】

具体例としては、ブリリアントグリーン、エチルバイオレット、メチルグリーン、クリスタルバイオレット、ベイシックフクシン、メチルバイオレット2B、キナルジンレッド、ローズベンガル、メタニルイエロー、チモールスルホフタレイン、キシレノールブルー、メチルオレンジ、パラメチルレッド、コンゴフレッド、ベンゾプルプリン4B、 $\alpha$ -ナフチルレッド、ナイルブルー2B、ナイルブルーA、メチルバイオレット、マラカイトグリーン、パラフクシン、ビクトリアアピュアブルーBOH [保土ケ谷化学(株)製]、オイルブルー#603 [オリエント化学工業(株)製]、オイルピンク#312 [オリエント化学工業(株)製]、オイルレッド5B [オリエント化学工業(株)製]、オイルスカーレット#308 [オリエント化学工業(株)製]、オイルレッドOG [オリエント化学工業(株)製]、オイルレッドRR [オリエント化学工業(株)製]、オイルグリーン#502 [オリエント化学工業(株)製]、スピロンレッドBEHスペシャル [保土ケ谷化学工業(株)製]、m-クレゾールパープル、クレゾールレッド、ローダミンB、ローダミン6G、スルホローダミンB、オーラミン、4-p-ジエチルアミノフェニルイミノナフトキノ、2-カルボキシアニリン-4-p-ジエチルアミノフェニルイミノナフトキノ、2-カルボキシステアリルア

ミノ-4-p-N, N-ビス (ヒドロキシエチル) アミノフェニルイミノナフトキノン、1-フェニル-3-メチル-4-p-ジエチルアミノフェニルイミノ-5-ピラズロン、1-β-ナフチル-4-p-ジエチルアミノフェニルイミノ-5-ピラズロン等の染料や p, p', p''-ヘキサメチルトリアミノトリフェニルメタン (ロイコクリスタルバイオレット)、Pergascript Blue SRB (チバガイギー社製) 等のロイコ染料が挙げられる。

### 【0092】

上記の他に、感熱紙や感圧紙用の素材として知られているロイコ染料も好適なものとして挙げられる。具体例としては、クリスタルバイオレットラクトン、マラカイトグリーンラクトン、ベンゾイルロイコメチレンブルー、2-(N-フェニル-N-メチルアミノ)-6-(N-p-トリル-N-エチル) アミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-(N-エチル-p-トルイジノ) フルオラン、3, 6-ジメトキシフルオラン、3-(N, N-ジエチルアミノ)-5-メチル-7-(N, N-ジベンジルアミノ)-フルオラン、3-(N-シクロヘキシル-N-メチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N, N-ジエチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N, N-ジエチルアミノ)-6-メチル-7-キシリジノフルオラン、3-(N, N-ジエチルアミノ)-6-メチル-7-クロロフルオラン、3-(N, N-ジエチルアミノ)-6-メトキシ-7-アミノフルオラン、3-(N, N-ジエチルアミノ)-7-(4-クロロアニリノ) フルオラン、3-(N, N-ジエチルアミノ)-7-クロロフルオラン、3-(N, N-ジエチルアミノ)-7-ベンジルアミノフルオラン、3-(N, N-ジエチルアミノ)-7, 8-ベンゾフロオラン、3-(N, N-ジブチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N, N-ジブチルアミノ)-6-メチル-7-キシリジノフルオラン、3-ピペリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ピロリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3, 3-ビス (1-エチル-2-メチルインドール-3-イル) フタリド、3, 3-ビス (1-n-ブチル-2-メチルインドール-3-イル) フタリド、3, 3-ビス (p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド、3-(4-ジエチルアミノ-2-エトキシフェニ



ル) - 3 - (1-エチル-2-メチルインドール-3-イル) - 4-ザフタリド、3-(4-ジエチルアミノフェニル) - 3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル) フタリド、などが挙げられる。

酸またはラジカルによって変色する染料の好適な添加量は、それぞれ、記録層固形分に対して0.01～10質量%の割合である。

#### 【0093】

(親水性樹脂)

本発明に係る記録層マトリックス中には、機上現像性や記録層自体の皮膜強度向上、さらに、電磁波加熱を実施する場合の加熱効率向上のため親水性樹脂を含有させてもよい。

親水性樹脂としては、例えばヒドロキシ基、アミノ基、カルボキシ基、リン酸基、スルホン酸基、アミド基などの親水性基を有するものが好ましい。

#### 【0094】

また、マイクロカプセルに内包される重合性化合物が有するエチレン性不飽和基、カチオン重合性基、または、熱重合性化合物が有する熱反応性基などの官能基と、親水性樹脂とが反応して架橋することによって、画像強度の向上やさらなる高耐刷化がなされるため、親水性樹脂として、これらの官能基と反応する基を有する樹脂を選択することが好ましい。例えば、カチオン重合性化合物がビニルオキシ基又はエポキシ基を有する場合は、親水性樹脂としては、ヒドロキシ基、カルボキシ基、リン酸基、スルホン酸基などを有するものが好ましい。中でも、ヒドロキシ基又はカルボキシ基を有する親水性樹脂が好ましい。

#### 【0095】

親水性樹脂の具体例として、アラビアゴム、カゼイン、ゼラチン、澱粉誘導体、ソヤガム、ヒドロキシプロピルセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース及びそのナトリウム塩、セルロースアセテート、アルギン酸ナトリウム、酢酸ビニル-マレイン酸コポリマー類、スチレン-マレイン酸コポリマー類、ポリアクリル酸類及びそれらの塩、ポリメタクリル酸類及びそれらの塩、ヒドロキシエチルメタクリレートのホモポリマー及びコポリマー、ヒドロキシエチルアクリレートのホモポリマー及びコポリマー、ヒドロキシプロピルメタクリ

レートホモポリマー及びコポリマー、ヒドロキシプロピルアクリレートホモポリマー及びコポリマー、ヒドロキシブチルメタクリレートホモポリマー及びコポリマー、ヒドロキシブチルアクリレートホモポリマー及びコポリマー、ポリエチレングリコール類、ヒドロキシプロピレンポリマー類、ポリビニルアルコール類、加水分解度が少なくとも60質量%、好ましくは少なくとも80質量%の加水分解ポリビニルアセテート、ポリビニルホルマール、ポリビニルピロリドン、アクリルアミドホモポリマー及びコポリマー、メタクリルアミドホモポリマー及びコポリマー、N-メチロールアクリルアミドホモポリマー及びコポリマー、2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸ホモポリマー及びコポリマー、2-メタクロイルオキシエチルホスホン酸ホモポリマー及びコポリマー等を挙げることができる。

上記親水性樹脂の添加量は、記録層全固形分中、20質量%以下が好ましく、10質量%以下がより好ましい。

#### 【0096】

また、上記親水性樹脂は印刷機上で未露光部が機上現像できる程度に架橋して用いてもよい。親水性樹脂を架橋するために使用される架橋剤としては、グリオキザール、メラミンホルムアルデヒド樹脂、尿素ホルムアルデヒド樹脂などのアルデヒド類、N-メチロール尿素やN-メチロールメラミン、メチロール化ポリアミド樹脂などのメチロール化合物、ジビニルスルホンやビス( $\beta$ -ヒドロキシエチルスルホン酸)などの活性ビニル化合物、エピクロロヒドリンやポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリアミド、ポリアミン、エピクロロヒドリン付加物、ポリアミドエピクロロヒドリン樹脂などのエポキシ化合物、モノクロル酢酸エステルやチオグリコール酸エステルなどのエステル化合物、ポリアクリル酸やメチルビニルエーテル/マレイン酸共重合物などのポリカルボン酸類、ホウ酸、チタニルスルフェート、Cu、Al、Sn、V、Cr塩などの無機系架橋剤、変性ポリアミドポリイミド樹脂などが挙げられる。その他、塩化アンモニウム、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤等の架橋触媒を併用できる。

#### 【0097】

(その他の添加剤)

本発明に係る記録層マトリックス中には、さらに必要に応じて上記以外に種々の化合物を添加してもよい。

#### 【0098】

##### <多官能モノマー>

耐刷力を一層向上させるために多官能モノマーを添加することができる。この多官能モノマーとしては、マイクロカプセル中に入れられるモノマーとして例示したものをを用いることができる。なかでも好ましいモノマーとしては、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレートなどを挙げることができる。多官能モノマーの添加量は、記録層全固形分中、0.1～10質量%が好ましく、0.5～5.0質量%がより好ましい。

#### 【0099】

##### <熱重合防止剤>

本発明においては、記録層塗布液の調製中又は保存中においてエチレン性不飽和化合物の不要な熱重合を阻止するために、少量の熱重合防止剤を添加することが望ましい。適当な熱重合防止剤としてはヒドロキノン、p-メトキシフェノール、ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ピロガロール、tert-ブチルカテコール、ベンゾキノン、4,4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、N-ニトロソ-N-フェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩等が挙げられる。熱重合防止剤の添加量は、記録層全固形分中、0.01～5質量%が好ましい。

#### 【0100】

##### <高級脂肪酸またはその誘導体>

本発明に係る記録層マトリックス中には、必要に応じて、酸素による重合阻害を防止するために、ベヘン酸やベヘン酸アミドのような高級脂肪酸やその誘導体等を添加して、塗布後の乾燥の過程で記録層の表面に偏在させてもよい。高級脂肪酸やその誘導体の添加量は、記録層全固形分中、0.1～10質量%が好ましい。

#### 【0101】

### <無機微粒子>

本発明に係る記録層マトリックス中には無機微粒子を添加してもよく、無機微粒子としては、シリカ、アルミナ、酸化マグネシウム、酸化チタン、炭酸マグネシウム、アルギン酸カルシウム又はこれらの混合物などが好適な例として挙げられ、これらは光熱変換性でなくとも皮膜の強化や表面粗面化による界面接着性の強化などに用いることができる。

#### 【0102】

また、無機微粒子の平均粒径は  $5\text{ nm} \sim 10\text{ }\mu\text{ m}$  のものが好ましく、より好ましくは  $10\text{ nm} \sim 1\text{ }\mu\text{ m}$  である。粒径がこの範囲内で、マイクロカプセルや光熱変換剤の金属微粒子とも親水性樹脂内に安定に分散し、記録層の膜強度を十分に保持し、印刷汚れを生じにくい親水性に優れた非画像部を形成できる。

#### 【0103】

このような無機微粒子は、コロイダルシリカ分散物などの市販品として容易に入手できる。無機微粒子の記録層への含有量は、記録層の全固形分の 20 質量% 以下が好ましく、より好ましくは 10 質量% 以下である。

#### 【0104】

### <界面活性剤>

本発明に係る記録層マトリックス中には、記録層の分散安定性、製版及び印刷性能向上や塗布性の向上のため、特開平 2-195356 号、特開昭 59-121044 号、特開平 4-13149 号及び特願 2001-169731 号に記載されているノニオン系、アニオン系、カチオン系、両性又はフッ素系の界面活性剤を添加することができる。これらの界面活性剤の好適な添加量は、記録層全固形分の 0.005 ~ 1 質量% である。

#### 【0105】

### <可塑剤>

本発明に係る記録層マトリックス中には、必要に応じ、塗膜の柔軟性等を付与するために可塑剤を加えることができる。例えば、ポリエチレングリコール、クエン酸トリブチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジオクチル、リン酸トリクレジル、リン酸トリブチル、リン酸トリオ

クチル、オレイン酸テトラヒドロフルフリル等が用いられる。

#### 【0106】

##### 〔画像記録層の形成〕

本発明に係る記録層は、必要な上記各成分を溶剤に溶かして塗布液を調製し、塗布される。ここで使用する溶剤としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、2-メトキシエチルアセテート、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、ジメトキシエタン、乳酸メチル、乳酸エチル、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、テトラメチルウレア、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、γ-ブチロラクトン、トルエン、水等を挙げることができるが、これに限定されるものではない。これらの溶剤は、単独又は混合して使用される。塗布液の固形分濃度は、好ましくは1～50質量%である。

#### 【0107】

また塗布、乾燥後に得られる支持体上の記録層塗布量（固形分）は、用途によって異なるが、一般的に0.5～5.0 g/m<sup>2</sup>が好ましい。この範囲より塗布量が少なくなると、見かけの感度は大になるが、画像記録の機能を果たす記録層の皮膜特性は低下する。塗布する方法としては、種々の方法を用いることができる。例えば、バーコーター塗布、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布、ディップ塗布、エアナイフ塗布、ブレード塗布、ロール塗布等を挙げられる。

#### 【0108】

##### 〔オーバーコート層〕

本発明に係る平版印刷版原版は、保存時の親油性物質による汚染や取り扱い時の手指の接触による指紋跡汚染等から親水性の記録層表面を保護するため、記録層上に、特開2001-162961号、特開2002-19318号に記載の水溶性樹脂を含有するオーバーコート層を設けることができる。

#### 【0109】

オーバーコート層に用いられる水溶性樹脂の具体例としては、天然高分子では、アラビアガム、水溶性大豆多糖類、繊維素誘導体（例えば、カルボキシメチル

セルロース、カルボキシエチルセルロース、メチルセルロース等)、その変性体、ホワイトデキストリン、プルラン、酵素分解エーテル化デキストリン等、合成高分子では、ポリビニルアルコール(ポリ酢酸ビニルの加水分解率65%以上のもの)、ポリアクリル酸、そのアルカリ金属塩又はアミン塩、ポリアクリル酸共重合体、そのアルカリ金属塩又はアミン塩、ポリメタクリル酸、そのアルカリ金属塩又はアミン塩、ビニルアルコール/アクリル酸共重合体及びそのアルカリ金属塩又はアミン塩、ポリアクリルアミド、その共重合体、ポリヒドロキシエチルアクリレート、ポリビニルピロリドン、その共重合体、ポリビニルメチルエーテル、ビニルメチルエーテル/無水マレイン酸共重合体、ポリ-2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸、そのアルカリ金属塩又はアミン塩、ポリ-2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸共重合体、そのアルカリ金属塩又はアミン塩、等を挙げることができる。目的に応じて、これらの樹脂を二種以上混合して用いることもできる。しかし、本発明はこれらの例に限定されるものではない。

#### 【0110】

上記のオーバーコート層には、感度を向上させるため光熱変換剤を含有させることができる。好ましい光熱変換剤としては、水溶性の赤外線吸収色素が挙げられる。例えば、前記の記録層の説明中に示した(IR-1)~(IR-11)が好適に用いられる。

#### 【0111】

その他、オーバーコート層には塗布の均一性を確保する目的で、水溶液塗布の場合には主に非イオン系界面活性剤を添加することができる。このような非イオン界面活性剤の具体例としては、ソルビタントリステアレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタントリオレート、ステアリン酸モノグリセリド、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンドデシルエーテル等を挙げることが出来る。上記非イオン界面活性剤のオーバーコート層の全固形物中に占める割合は、0.05~5質量%が好ましく、より好ましくは1~3質量%である。

#### 【0112】

さらに、上記オーバーコート層には、積み重ね保存時のプレート間のくっつきを防止するため、特開 2 0 0 1 - 3 4 1 4 4 8 号記載のフッ素原子及びケイ素原子のうちいずれかを有する化合物を含有することができる。

本発明に係るオーバーコート層の厚みは、0.1～4.0  $\mu\text{m}$  が好ましく、0.1～1.0  $\mu\text{m}$  がより好ましい。この範囲内で、印刷機上でのオーバーコート層の除去性を損なうことなく、親油性物質による記録層の汚染を防止できる。

### 【0 1 1 3】

#### 〔支持体〕

本発明に係る平版印刷版原版に使用可能な支持体としては、寸度的に安定な板状物であり、例えば、紙、プラスチック（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等）がラミネートされた紙、金属板（例えば、アルミニウム、亜鉛、銅等）、プラスチックフィルム（例えば、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール等）、上記の如き金属がラミネート若しくは蒸着された紙又はプラスチックフィルム等が挙げられる。好ましい支持体としては、アルミニウム板が挙げられる。

### 【0 1 1 4】

該アルミニウム板は、純アルミニウム板及びアルミニウムを主成分とし、微量の異元素を含む合金板であり、さらにはアルミニウム又はアルミニウム合金の薄膜にプラスチックがラミネートされているものである。アルミニウム合金に含まれる異元素には、ケイ素、鉄、マンガン、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケル、チタンなどがある。合金中の異元素の含有量は高々 10 質量 % 以下である。また、DC 鋳造法を用いたアルミニウム鋳塊からのアルミニウム板でも、連続鋳造法による鋳塊からのアルミニウム板であっても良い。しかし、本発明に適用されるアルミニウム板は、従来から公知公用の素材のアルミニウム板をも適宜に利用することができる。

本発明で用いられる上記の基板の厚みは 0.05 mm～0.6 mm、好ましくは 0.1 mm～0.4 mm、特に好ましくは 0.15 mm～0.3 mm である。

## 【0115】

アルミニウム板を使用するに先立ち、表面の粗面化、陽極酸化などの表面処理をすることが好ましい。表面処理により、親水性の向上及び記録層との接着性の確保が容易になる。

アルミニウム板表面の粗面化処理は、種々の方法により行われるが、例えば、機械的に粗面化する方法、電気化学的に表面を溶解粗面化する方法及び化学的に表面を選択溶解させる方法により行われる。機械的方法としては、ボール研磨法、ブラシ研磨法、ブラスト研磨法、バフ研磨法などの公知の方法を用いることができる。化学的方法としては、特開昭54-31187号公報に記載されているような鉍酸のアルミニウム塩の飽和水溶液に浸漬する方法が適している。また、電気化学的な粗面化法としては塩酸又は硝酸などの酸を含む電解液中で交流又は直流により行う方法がある。また、特開昭54-63902号に開示されているように混合酸を用いた電解粗面化方法も利用することができる。上記の如き方法による粗面化は、アルミニウム板の表面の中心線平均粗さ(Ra)が0.2~1.0  $\mu\text{m}$ となるような範囲で施されることが好ましい。

## 【0116】

粗面化されたアルミニウム板は必要に応じて水酸化カリウムや水酸化ナトリウムなどの水溶液を用いてアルカリエッチング処理がされ、さらに中和処理された後、所望により耐摩耗性を高めるために陽極酸化処理が施される。

アルミニウム板の陽極酸化処理に用いられる電解質としては、多孔質酸化皮膜を形成する種々の電解質の使用が可能で、一般的には硫酸、塩酸、リン酸、クロム酸又はそれらの混酸が用いられる。それらの電解質の濃度は電解質の種類によって適宜決められる。陽極酸化の処理条件は、用いる電解質により種々変わるので一概に特定し得ないが、一般的には電解質の濃度が1~80質量%溶液、液温は5~70℃、電流密度5~60 A/dm<sup>2</sup>、電圧1~100 V、電解時間10秒~5分の範囲であれば適当である。形成される酸化皮膜量は、1.0~5.0 g/m<sup>2</sup>、特に1.5~4.0 g/m<sup>2</sup>であることが好ましい。

## 【0117】

本発明で用いられる支持体としては、上記のような表面処理をされ陽極酸化皮



膜を有する基板そのままでも良いが、上層との接着性、親水性、汚れ難さ、断熱性などの一層改良のため、必要に応じて、特開 2001-253181 号や特開 2001-322365 号に記載されている陽極酸化皮膜のマイクロポアの拡大処理、マイクロポアの封孔処理、及び親水性化合物を含有する水溶液に浸漬する表面親水化処理などを適宜選択して行うことができる。

上記親水化処理のための好適な親水性化合物として、ポリビニルホスホン酸、スルホン酸基をもつ化合物、糖類化合物、クエン酸、アルカリ金属珪酸塩、フッ化ジルコニウムカリウム、リン酸塩／無機フッ素化合物などが挙げられる。

#### 【0118】

本発明に用いる支持体としてポリエステルフィルムなど表面の親水性が不十分な支持体を用いる場合は、親水層を塗布して表面を親水性にすることが望ましい。親水層としては、特開 2001-199175 号に記載の、ベリリウム、マグネシウム、アルミニウム、珪素、チタン、硼素、ゲルマニウム、スズ、ジルコニウム、鉄、バナジウム、アンチモン及び遷移金属から選択される少なくとも一つの元素の酸化物又は水酸化物のコロイドを含有する塗布液を塗布してなる親水層が好ましい。中でも、珪素の酸化物又は水酸化物のコロイドを含有する塗布液を塗布してなる親水層が好ましい。

#### 【0119】

本発明においては、記録層を塗布する前に、必要に応じて、特開 2001-2001-322365 号に記載の、例えばホウ酸亜鉛等の水溶性金属塩のような無機下塗層、又は例えばカルボキシメチルセルロース、デキストリン、ポリアクリル酸などの含有する有機下塗層が設けることができる。また、この下塗層には、前記光熱変換剤を含有させることができる。

#### 【0120】

上記のようにして、本発明の方法を適用し得る平版印刷版原版を得ることができる。この平版印刷版原版は赤外線照射により画像形成され、現像処理を経ることなく印刷工程に付する機上現像型の平版印刷版原版である。

このような構成を有する平版印刷版原版を本発明の画像形成方法に適用することで、赤外線を用いた画像露光により、十分な強度を有する画像部が形成される

ため、機上現像可能な平版印刷版原版の耐刷性が向上し、高画質の印刷物を多数枚得ることが可能となった。

#### 【0121】

##### 【実施例】

以下、実施例により、本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

##### [支持体の作製]

#### 【0122】

99.5質量%以上のアルミニウムと、Fe 0.30質量%、Si 0.10質量%、Ti 0.02質量%、Cu 0.013質量%を含むJIS A1050合金の溶湯に清浄化処理を施し、鑄造した。清浄化処理には、溶湯中の水素などの不要なガスを除去するために脱ガス処理し、セラミックチューブフィルタ処理をおこなった。鑄造法はDC鑄造法で行った。凝固した板厚500mmの鑄塊を表面から10mm面削し、金属間化合物が粗大化してしまわないように550℃で10時間均質化処理を行った。

#### 【0123】

次いで、400℃で熱間圧延し、連続焼鈍炉中で500℃60秒中間焼鈍した後、冷間圧延を行って、板厚0.30mmのアルミニウム圧延板とした。圧延ロールの粗さを制御することにより、冷間圧延後の中心線平均表面粗さRaを0.2μmに制御した。その後、平面性を向上させるためにテンションレベラーにかけた。

#### 【0124】

次に平版印刷版支持体とするための表面処理を行った。まず、アルミニウム板表面の圧延油を除去するため10質量%アルミン酸ソーダ水溶液で50℃30秒間脱脂処理を行い、30質量%硫酸水溶液で50℃30秒間中和、スマット除去処理を行った。次いで支持体と記録層の密着性を良好にし、かつ非画像部に保水性を与えるため、支持体の表面を粗面化する、いわゆる、砂目立て処理を行った。1質量%の硝酸と0.5質量%の硝酸アルミを含有する水溶液を45℃に保ち、アルミウェブを水溶液中に流しながら、間接給電セルにより電流密度20A/

$\text{dm}^2$ 、デューティー比 1 : 1 の交番波形でアノード側電気量  $240\text{C}/\text{dm}^2$  を与えることで電解砂目立てを行った。その後 10 質量% アルミン酸ソーダ水溶液で  $50^\circ\text{C}$  30 秒間エッチング処理を行い、30 質量% 硫酸水溶液で  $50^\circ\text{C}$  30 秒間中和、スマット除去処理を行った。さらに耐摩耗性、耐薬品性、保水性を向上させるために、陽極酸化によって支持体に酸化皮膜を形成させた。電解質として硫酸 20 質量% 水溶液を  $35^\circ\text{C}$  で用い、アルミウェブを電解質中に通搬しながら、間接給電セルにより  $14\text{A}/\text{dm}^2$  の直流で電解処理を行うことで  $2.5\text{g}/\text{m}^2$  の陽極酸化皮膜を作成した。

#### 【0125】

この後印刷版非画像部としての親水性を確保するため、シリケート処理を行った。処理は 3 号珪酸ソーダ 1.5 質量% 水溶液を  $70^\circ\text{C}$  に保ちアルミウェブの接触時間が 15 秒となるよう通搬し、さらに水洗した。Si の付着量は  $10\text{mg}/\text{m}^2$  であった。以上のように作製した支持体の中心線表面粗さ  $R_a$  は  $0.25\mu\text{m}$  であった。

[カチオン重合性化合物を内包するマイクロカプセル A の合成]

#### 【0126】

油相成分として、ビスフェノール A のビス (ビニルオキシエチル) エーテル 4.5 g、トリメチロールプロパンとキシリレンジイソシアネートとの付加体 (三井武田ケミカル (株) 製タケネート D-110N、マイクロカプセル壁材) 5 g、ミリオネート MR-200 (日本ポリウレタン (株) 製芳香族イソシアネートオリゴマー、マイクロカプセル壁材) 3.75 g、赤外線吸収色素 (本明細書記載の IR-27) 1.5 g、パイオニン A41C (竹本油脂 (株) 界面活性剤) 0.1 g を酢酸エチル 18.4 g に溶解した。水相成分として PVA 205 (クラレ製ポリビニルアルコール) の 4 質量% 水溶液 37.5 g を調製した。油相成分及び水相成分を、ホモジナイザーを用い  $12000\text{rpm}$  で 10 分間乳化した。その後テトラエチレンペンタミン (5 官能アミン、マイクロカプセル壁架橋剤) 0.38 g を水 26 g に溶解したものを添加し、水冷しながら 30 分さらに  $65^\circ\text{C}$  で 3 時間攪拌した。このようにして得られたマイクロカプセル A 液の固形分濃度は 24 質量% であり、平均粒径は  $0.3\mu\text{m}$  であった。

## 【0127】

〔ラジカル重合性化合物を内包するマイクロカプセルBの合成例〕

油相成分として、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート（日本化薬製 KAYARAD DPHA）4.5 g、トリメチロールプロパンとキシリレンジイソシアネートとの付加体（三井武田ケミカル（株）製タケネートD-110N、マイクロカプセル壁材）5 g、ミリオネートMR-200（日本ポリウレタン（株）製芳香族イソシアネートオリゴマー、マイクロカプセル壁材）3.75 g、赤外線吸収色素（本明細書記載のIR-27）1.5 g、パイオニンA41C（竹本油脂（株）界面活性剤）0.1 gを酢酸エチル18.4 gに溶解した。水相成分としてPVA205（クラレ製ポリビニルアルコール）の4質量%水溶液37.5 gを調製した。油相成分及び水相成分を、ホモジナイザーを用い12000 rpmで10分間乳化した。その後テトラエチレンペンタミン（5官能アミン、マイクロカプセル壁架橋剤）0.38 gを水26 gに溶解したものを添加し、水冷しながら30分さらに65℃で3時間攪拌した。このようにして得られたマイクロカプセル液の固形分濃度は24質量%であり、平均粒径は0.3 μmであった。

## 【0128】

〔実施例1〕

（平版印刷版原版Aの作製）

上記製造例で得たアルミニウム基板上に、合成例のマイクロカプセルAを含む下記の記録層塗布液をバー塗布した後、オーブンで100℃60秒の条件で乾燥し、記録層の乾燥塗布量1.0 g/m<sup>2</sup>の平版印刷版原版Aを作製した。

＜記録層塗布液＞

・ 水	35.4 g
・ 前記合成例のマイクロカプセルA液	9.0 g
・ 酸発生剤（本明細書に記載のAI-7）	0.24 g

## 【0129】

〔実施例2〕

（平版印刷版原版Bの作製）

上記製造例で得たアルミニウム基板上に、合成例のマイクロカプセルBを含む下記の記録層塗布液をバー塗布した後、オーブンで100℃60秒の条件で乾燥し、記録層の乾燥塗布量1.0 g/m<sup>2</sup>の平版印刷版原版Bを作製した。

<記録層塗布液>

・ 水	35.4 g
・ 前記合成例のマイクロカプセルB液	9.0 g
・ 酸発生剤（本明細書に例示のAS-11）	0.24 g

【0130】

（露光・印刷および評価）

上記で得られた平版印刷版原版AおよびBを、図1及び図2に基づいて説明した本発明の実施形態に係る画像露光装置10へ装着し、平版印刷版原版における予備加熱領域の記録層を160℃～180℃まで予備加熱した後、25秒後に、水冷式40W赤外線半導体レーザー搭載のCreo社製Trendsetter 3244VXにて、出力17W、外面ドラム回転数100rpm、解像度2400dpiの条件で画像露光を行った。この露光中に、平版印刷版原版における予備加熱領域の記録層の温度は100℃以上に保たれていた。これにより、記録層と支持体との界面付近でも、カプセルの浸透性化反応が効果的に進行すると共に、重合開始剤からの酸或いはラジカル中の発生反応も効果的に進行し、重合性化合物や活性種の高い運動性とあいまって、強固で耐刷性に優れた画像を形成できた。

【0131】

実施例の各平版印刷版原版を画像露光完了後、現像処理することなく、ハイデルベルグ社製印刷機SORMのシリンダーに取り付けた。4容量%IF102（富士写真フイルム（株）製）水溶液からなる湿し水とバリウス墨インキ（大日本インキ化学工業（株）製）を用い、湿し水を供給した後、インキを供給し、さらに紙を供給して印刷を行った。

【0132】

この際、印刷工程の初期段階で非画像部における記録層が除去され、非画像部に汚れのない高画質の印刷物が得られた。その後も印刷を継続し、どれだけの枚

数が、非画像部に汚れがなく、画像部が十分なインキ濃度を保って印刷できるかを目視にて測定し、耐刷性の指標とした。枚数が多いほど耐刷性に優れるものと評価する。

### 【 0 1 3 3 】

結果は、実施例 1 の平版印刷版原版 A が 3. 5 万枚であり、実施例 2 の平版印刷版原版 B が 2. 5 万枚であった。これにより、実施例 1、2 のどちらの平版印刷版原版も実用性に耐えうる優れた耐刷性を有していることが確認された。

### 【 0 1 3 4 】

#### 【発明の効果】

本発明によれば、デジタル信号に基づいた画像の走査露光、および、機上現像が可能であり、且つ、耐刷性に優れた平版印刷版原版の画像形成方法、および、それに用いる画像露光装置を得ることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の第 1 の実施形態に係る画像露光装置の構成を示す側面図である。

【図 2】 図 1 に示される画像露光装置における露光ヘッド及びその送り機構の構成を示す斜視図である。

#### 【符号の説明】

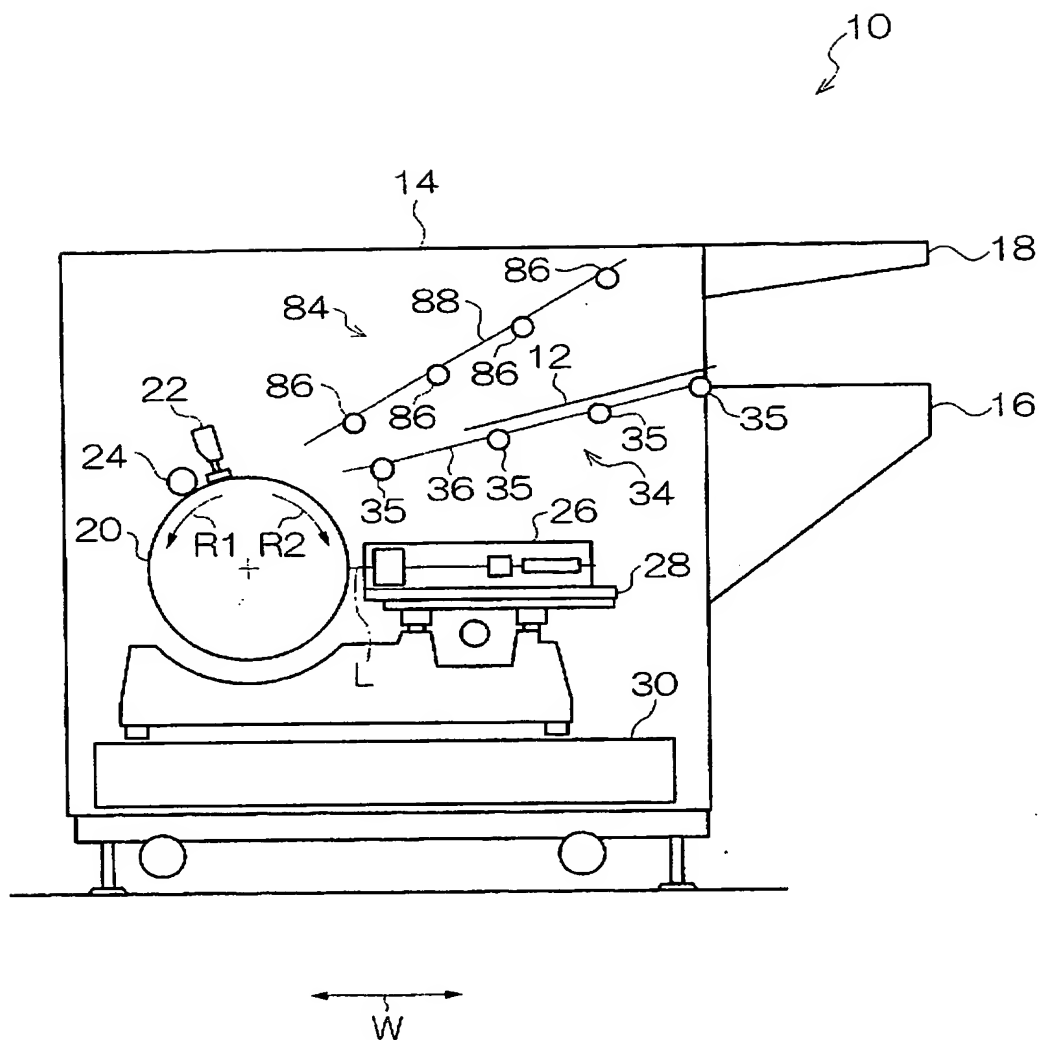
- |     |                   |
|-----|-------------------|
| 1 0 | 画像露光装置            |
| 1 2 | 平版印刷版原版           |
| 2 0 | アウトードラム（保持部材）     |
| 2 6 | 露光ヘッド（露光手段）       |
| 2 8 | 送り機構（送り機構）        |
| 3 2 | 光源装置（露光手段）        |
| 3 8 | 予備加熱装置（予備加熱手段）    |
| 4 0 | 加熱ファンユニット（予備加熱手段） |
| 4 2 | フレキシブルダクト（予備加熱手段） |
| 4 4 | 熱風ノズル（予備加熱手段）     |
| 5 8 | レンズユニット（露光ヘッド）    |

6 0      ファイバホルダ（露光ヘッド）

6 8      キャリア（キャリア部材）

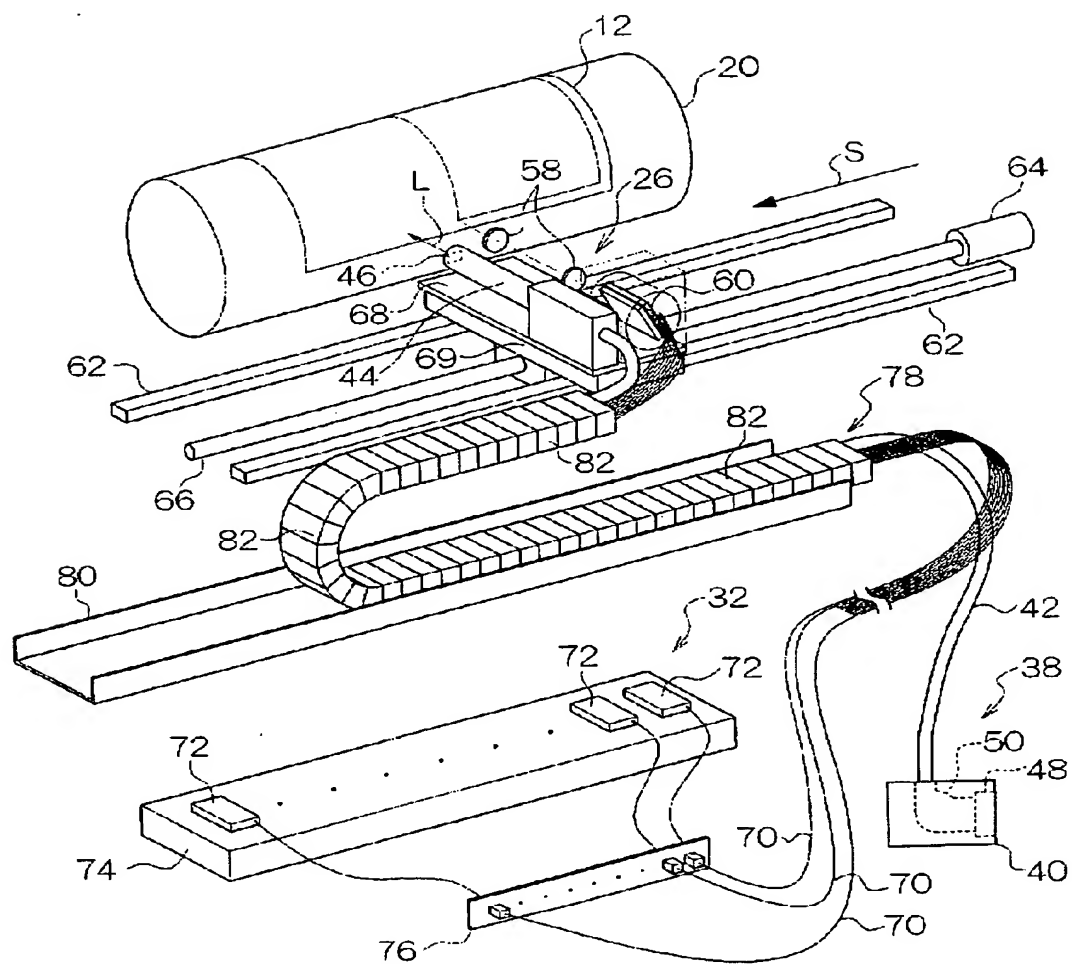
【書類名】 図面

【図 1】





【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 画像露光後に、液体现像処理工程を経ることなく画像形成でき、耐刷性に優れた平版印刷版を得ることができる画像形成方法、および、それに適した画像露光装置を提供する。

【解決手段】 画像露光装置 10 では、アウトードラム 20 に装着された平版印刷版原版 12 の画像記録層を露光ヘッド 26 から出射された赤外線レーザにより走査露光し、画像を形成する。平版印刷版原版 12 の画像記録層は、重合性化合物を内包するマイクロカプセルと、重合開始剤と、光熱変換剤とを含有する。画像露光装置 10 には、キャリア 68 上に露光ヘッド 26 と共に、露光ヘッド 26 の副走査方向の下流側に熱風ノズル 44 が搭載されている。予備加熱装置 38 は、熱風ノズル 44 を通して熱風を平版印刷版原版 12 へ吹き付ける。これにより、平版印刷版原版 12 の画像記録層が赤外線レーザにより露光される直前に、熱風により局所的に予備加熱される。

【選択図】 図 2

特願 2 0 0 3 - 0 7 7 5 4 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 5 2 0 1 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社